

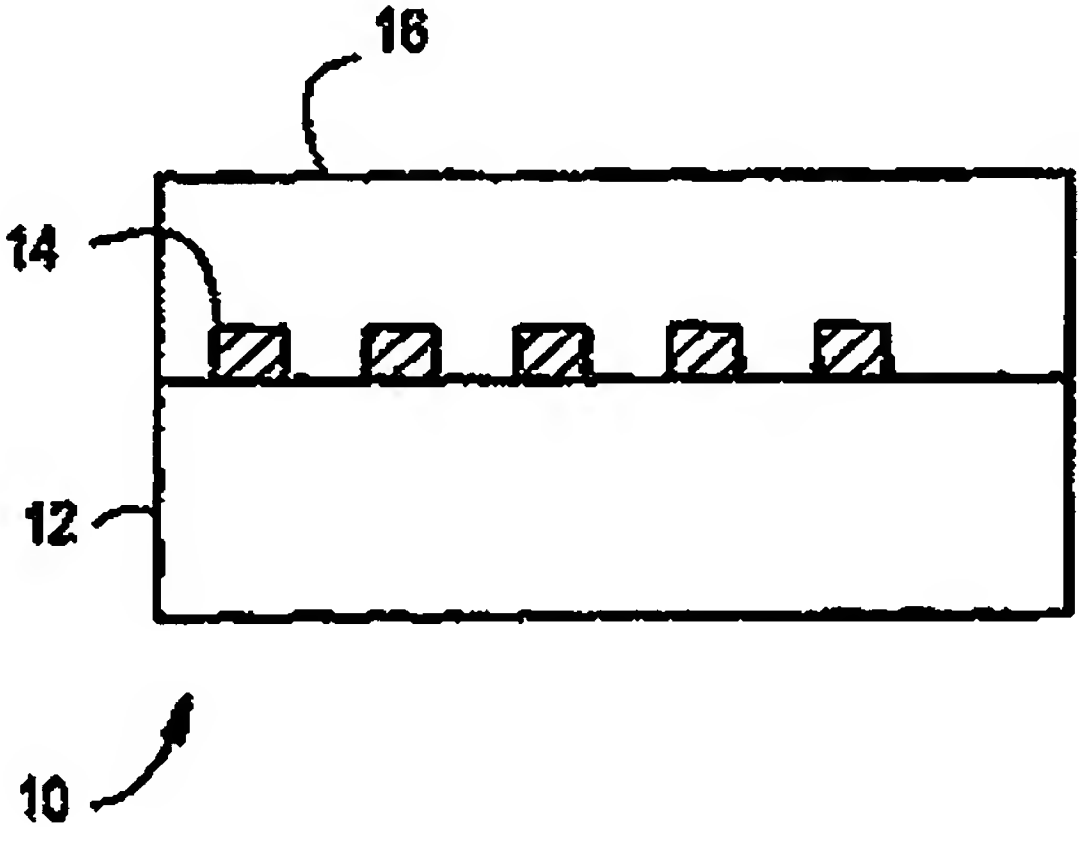
AU



PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | | |
|--|--|--|---|
| (51) International Patent Classification ⁶ : G02B 6/10, C03B 37/022 | | A1 | (11) International Publication Number: WO 98/26315 |
| | | | (43) International Publication Date: 18 June 1998 (18.06.98) |
| (21) International Application Number: PCT/US97/22760 | | (81) Designated States: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). | |
| (22) International Filing Date: 12 December 1997 (12.12.97) | | Published With international search report. | |
| (30) Priority Data: 60/032,961 13 December 1996 (13.12.96) US 08/956,177 22 October 1997 (22.10.97) US | | | |
| (71) Applicant (for all designated States except US): CORNING INCORPORATED [US/US]; SP-FR-02-12, Corning, NY 14831 (US). | | | |
| (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): DAWES, Steven, Bruce [US/US]; 4 East 4th Street, Corning, NY 14830 (US). JOHNSON, Ronald, Edgar [US/US]; P.O. Box 436, Tioga, PA 16946 (US). MASCHMAYER, Richard, Orr [US/US]; 10287 Powderhorn Drive, Corning, NY 14830 (US). SHOUP, Robert, Donald [US/US]; 658 East Lake Road, Hammondsport, NY 14840 (US). | | | |
| (74) Agents: RUBENSTEIN, Kenneth; Meltzer, Lippe, Goldstein, Wolf & Schlissel, P.C., 190 Willis Avenue, Mineola, NY 11501 (US) et al. | | | |
| (54) Title: HYBRID ORGANIC-INORGANIC PLANAR OPTICAL WAVEGUIDE DEVICE | | | |
| (57) Abstract | | | |
| <p>A planar optical device is formed on a substrate (12) and comprising an array of waveguide cores (14) and a cladding layer (16) formed contiguously with the cores. At least one of the array of waveguide cores (14) and the cladding layer (16) is an inorganic-organic hybrid material that comprises an extended matrix containing silicon and oxygen atoms with at least a fraction of the silicon being directly bonded to substituted or unsubstituted hydrocarbon atoms. In accordance with other embodiments of the invention, a method of forming an array of cores comprises the steps of preparing a core composition precursor material; partially hydrolyzing and polymerizing the material; forming an array of waveguide cores under conditions effective to form an inorganic-organic hybrid material that comprises an extended matrix containing silicon and oxygen atoms with at least a fraction of the silicon being directly bonded to substituted or unsubstituted hydrocarbon atoms.</p> | |  | |

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE LEFT BLANK

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2001-506372
(P2001-506372A)

(43)公表日 平成13年 5月15日 (2001.5.15)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト [*] (参考) |
|----------------------------|------|---------------|--------------------------|
| G 0 2 B 6/12 | | G 0 2 B 6/12 | |
| C 0 3 B 19/12 | | C 0 3 B 19/12 | Z |
| 20/00 | | 20/00 | B |
| G 0 2 B 6/10 | | G 0 2 B 6/10 | |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 55 頁) | | | |

(21)出願番号 特願平10-526964
(86) (22)出願日 平成9年12月12日 (1997. 12. 12)
(85)翻訳文提出日 平成11年6月14日 (1999. 6. 14)
(86)国際出願番号 P C T / U S 9 7 / 2 2 7 6 0
(87)国際公開番号 W O 9 8 / 2 6 3 1 5
(87)国際公開日 平成10年6月18日 (1998. 6. 18)
(31)優先権主張番号 6 0 / 0 3 2 , 9 6 1
(32)優先日 平成8年12月13日 (1996. 12. 13)
(33)優先権主張国 米国 (U S)
(31)優先権主張番号 0 8 / 9 5 6 , 1 7 7
(32)優先日 平成9年10月22日 (1997. 10. 22)
(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 コーニング インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831
コーニング エスピー-エフアール-02
-12
(72)発明者 ダウエス, スティーヴン ブルース
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830
コーニング イースト フォース スト
リート 4
(72)発明者 ジョンソン, ロナルド エドガー
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州
16946 ティオガ ビーオー ボックス
436
(74)代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

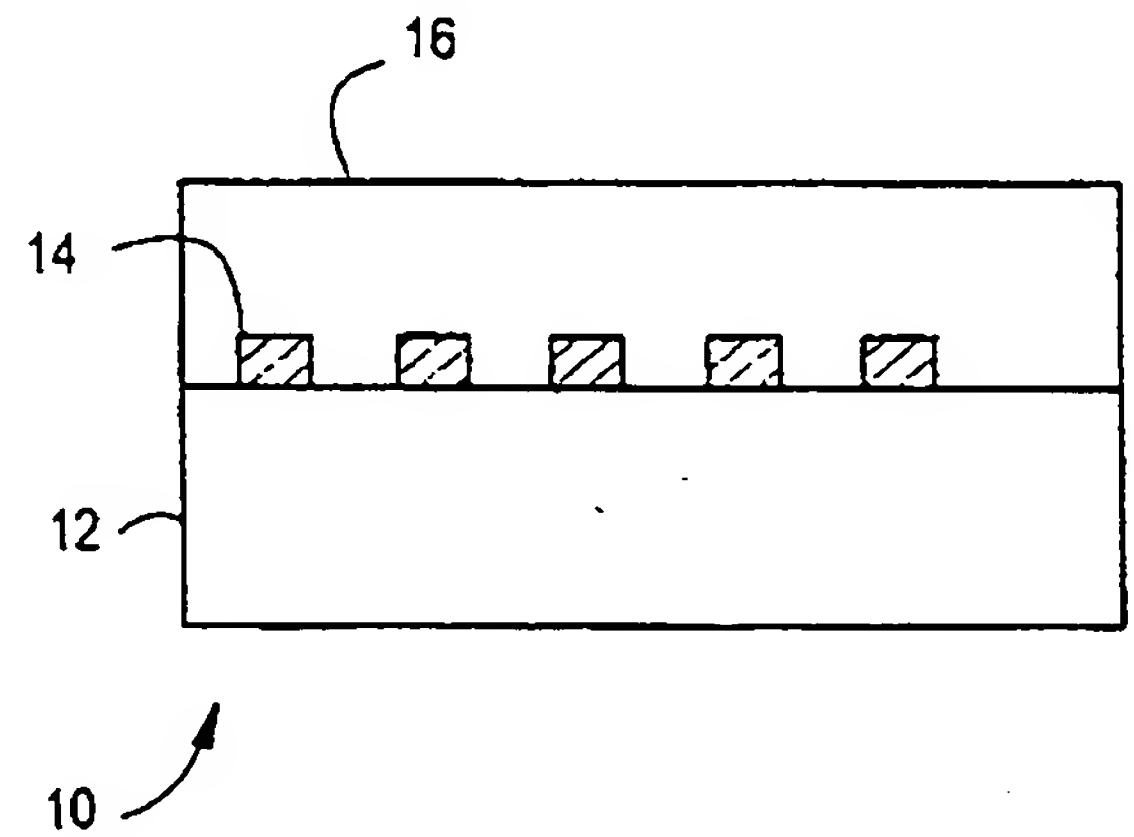
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハイブリッド有機無機プレーナ光導波路装置

(57)【要約】

プレーナ光学装置が、基板(12)上に形成され、一連の導波路コア(14)および該コアに隣接して形成されたクラッド層(16)を備えている。少なくとも一つの一連の導波路コア(14)およびクラッド層(16)は、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、そのケイ素の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素原子に直接結合されている無機有機ハイブリッド材料である。本発明の別の実施の形態によれば、一連のコアを形成する方法が、コア組成物前駆体材料を調製し；該材料を部分的に加水分解させ、重合させ；ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、そのケイ素の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素原子に直接結合されている無機有機ハイブリッド材料を形成するのに効果的な条件下で一連の導波路を形成する各工程を含む。

図 1



【特許請求の範囲】

1. 基板上に形成されたプレーナ光導波路であって、
第一の屈折率を有する導波路コア、および
該コアに隣接して形成され、該第一の屈折率より小さい第二の屈折率を有するクラッド層を含み、
該コアおよび該クラッド層のうちの少なくとも一つが、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、該ケイ素原子の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合されている無機有機ハイブリッド材料であることを特徴とするプレーナ光導波路。
2. 前記第一の屈折率が1.4-1.55の範囲内にあり、前記第二の屈折率が1.3-1.6の範囲内にあることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。
3. 前記無機有機ハイブリッド材料が、高透過率および1200-1600 nmの範囲の波長に関する0.2 AU未満の吸光度を有することを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。
4. 前記無機有機ハイブリッド材料が、高透過率および1525-1570 nmの範囲の波長に関する0.05 AU未満の吸光度を有することを特徴とする請求の範囲第3項記載のプレーナ光導波路。
5. 前記無機有機ハイブリッド材料が、高透過率および1270-1330 nmの範囲の波長に関する0.05 AU未満の吸光度を有することを特徴とする請求の範囲第3項記載のプレーナ光導波路。
6. 前記1525-1570 nmの範囲の吸光度が0.4 dB/cm未満であることを特徴とする請求の範囲第4項記載のプレーナ光導波路。
7. 前記1270-1330 nmの範囲の吸光度が約0.2 dB/cm未満であることを特徴とする請求の範囲第5項記載のプレーナ光導波路。
8. 前記無機有機ハイブリッド材料が、該材料が非固体から固体に変化したときに、元の質量の6%未満の質量損失を有することを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。
9. 前記無機有機ハイブリッド材料が、該材料が非固体から固体に変化したとき

に、元の質量の4%以下の質量損失を有することを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。

10. 前記無機有機ハイブリッド材料が、固体への硬化前に元の質量の約50%を損失することを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。
11. 前記無機有機ハイブリッド材料が重水素化されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。
12. 前記第二のクラッド層が前記コアの上に形成され、前記導波路が前記基板と該コアとの間に形成された追加のクラッド層を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。
13. 前記無機有機ハイブリッド材料が、メチルシロキサン基、フェニルシロキサン基、およびフッ素を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。
14. 前記無機有機ハイブリッド材料が、ポリジメチルシロキサン、メチルトリアルコキシシラン、フェニルトリアルコキシシランを含む前駆体を硬化させることにより提供されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。
15. 前記無機有機ハイブリッド材料が、PDMS、MTES、PTES、およびPTFSを含む前駆体を硬化させることにより提供されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプレーナ光導波路。
16. 基板上に形成されたプレーナ光学装置であって、
光放射線を案内する一連の導波路コア、および
該一連の導波路コアに該光放射線を制限する、該一連の導波路コアに隣接して形成されたクラッド層を含み、
該一連の導波路コアおよび該クラッド層のうちの少なくとも一つが、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含む無機有機ハイブリッド材料であり、該ケイ素原子の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合されていることを特徴とするプレーナ光学装置。
17. 前記装置がスプリッターであることを特徴とする請求の範囲第16項記載の光学装置。

18. 前記装置がカップラーであることを特徴とする請求の範囲第16項記載の光学装置。
19. 前記装置が波長分割マルチプレクサであることを特徴とする請求の範囲第16項記載の光学装置。
20. 前記コアおよび前記クラッド層のうちの 하나가、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、およびアリールトリアルコキシシランからなる群より選択される加水分解され重合されたシランを含むことを特徴とする請求の範囲第16項記載の光学装置。
21. 前記加水分解され重合されたシランの含有量が少なくとも50%であることを特徴とする請求の範囲第20項記載の光学装置。
22. 前記炭化水素部分が、不活性網状構造改質剤、活性網状構造改質剤、有機網状構造形成改質剤、反応性重合改質剤および反応性重合性改質剤からなる群より選択される改質剤の加水分解生成物であることを特徴とする請求の範囲第16項記載の光学装置。
23. 前記炭化水素部分が非置換または置換アルキルまたはアリール部分であることを特徴とする請求の範囲第16項記載の光学装置。
24. 前記置換アルキルまたはアリール部分が、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、カルボキシアルキル、およびメルカプトアルキルからなる群より選択されることを特徴とする請求の範囲第23項記載の光学装置。
25. 前記一連のコアおよび前記クラッド層のうちの 하나가、浸透有機高分子マトリクスの加水分解生成物を含むことを特徴とする請求の範囲第16項記載の装置。
26. 前記浸透有機高分子マトリクスおよび前記拡張ケイ素炭素マトリクスの間には共有結合が実質的にないことを特徴とする請求の範囲第25項記載の装置。
27. 前記改質剤の加水分解され重合された生成物が、Si-C結合により共有結合された有機網状構造を形成することを特徴とする請求の範囲第22項記載の装置。
28. 前記一連のコアおよび前記クラッド層のうちの 하나가フッ素を含有することを特徴とする請求の範囲第16項記載の装置。

29. 前記一連のコアおよび前記クラッド層のうちの 하나가、屈折率を調節する元

素を含有することを特徴とする請求の範囲第16項記載の装置。

30. 前記元素がGeまたはTiであることを特徴とする請求の範囲第29項記載の装置。

31. 基板上に形成されたプレーナ光導波路であって、
光放射線が伝搬する一連の導波路コア、および
該一連の導波路コアに該光放射線を制限するクラッド層を含み、
該一連のコアが、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、
該ケイ素原子の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合した第一の無機有機ハイブリッド材料を含み、
前記クラッド層が、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、
該ケイ素原子の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合した第二の無機有機ハイブリッド材料を含み、
該第二の材料が前記第一の材料よりも低い屈折率を有することを特徴とするプレーナ光導波路。

32. プレーナ光学装置を形成する方法であって、
少なくとも一つのシランおよび置換または非置換炭化水素部分の供給源を含む導波路コア組成物前駆体材料を調製し、

該導波路コア前駆体材料を部分的に加水分解させ、重合させて、導波路コア組成物を形成し、

金型を用いて、該導波路コア組成物を含む光導波路コアのアレイを形成し、
ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、該ケイ素原子の少なくとも一部が前記置換または非置換炭化水素部分に直接結合した無機有機ハイブリッド材料を形成するのに効果的な条件下で該導波路コア組成物の加水分解および重合を完了させる各工程を含むことを特徴とする方法。

33. 前記金型により、前記アレイを形成する工程に、1ミクロン未満の解像度を有する構造体を形成する工程を含ませることを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。

34. 前記金型により、前記アレイを形成する工程に、0.6ミクロン未満の解像度を有する構造体を形成する工程を含ませることを特徴とする請求の範囲第32項記

載の方法。

35. 前記金型を凹版イメージングプレートに選ぶ工程を含むことを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。

36. 前記アレイを形成する工程が、

(a) ネガマスターに前記導波路コア組成物を装填し、

(b) 該ネガマスターおよび導波路コア組成物を基板に押し付けると同時に該導波路コア組成物を硬化させ、

(c) 該コア組成物から該ネガマスターを解放する各工程を含むことを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。

37. 前記アレイを形成する工程が、

(a) プレートをクラッド材料で被覆し、

(b) ポジマスターを用い、該クラッド材料内に凹部を形成し、

(c) 該凹部中に前記導波路コア組成物を装填し、

(d) 該導波路コア組成物およびクラッド材料を基板に押し付けると同時に、該コア材料およびクラッド材料を硬化させ、

(e) 該コア組成物およびクラッド材料から前記フルートを解放させる各工程を含むことを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。

38. 前記硬化が、熱硬化を含むことを特徴とする請求の範囲第37項記載の方法。

39. 前記硬化が、光による硬化、および前記基板および前記プレートのうちの少なくとも一つを透明に選ぶ工程を含むことを特徴とする請求の範囲第37項記載の方法。

40. 前記アレイを形成する工程が、

(a) プレートをクラッド材料で被覆し、

(b) 前記導波路コア組成物をネガマスター中に装填し、

(c) 該導波路コア組成物を前記クラッド材料に付着させ、

(d) 該導波路コア組成物およびクラッド材料を基板に押し付けると同時に該コア組成物およびクラッド材料を硬化させ、

(e) 該コア組成物およびクラッド材料から前記プレートを解放する各工程を含むことを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。

41. 前記付着工程後に、前記コア組成物およびクラッド材料をクラッド材料の追加の層でオーバーコートする工程を含むことを特徴とする請求の範囲第40項記載の方法。

42. 前記付着工程が、前記導波路コア組成物およびクラッド材料を接触させると同時に該導波路コア組成物およびクラッド材料を硬化させる工程を含むことを特徴とする請求の範囲第40項記載の方法。

43. 前記硬化工程が熱硬化を含むことを特徴とする請求の範囲第40項記載の方法。

44. 前記硬化工程が、光による硬化、および前記基板および前記プレートのうちの少なくとも一つを透明材料に選ぶ工程を含むことを特徴とする請求の範囲第40項記載の方法。

45. 前記アレイを形成する工程が、

(a) 基板をクラッド材料で被覆し、

(b) 該クラッド材料を部分的に硬化させ、

(c) 該部分的に硬化されたクラッド材料中にエンボス要素を押しつけ、

(d) 該エンボスされたクラッド材料を硬化させ、

(e) 該エンボスされたクラッド材料に前記導波路コア組成物を装填し、

(f) 該導波路コア組成物を硬化させる各工程を含むことを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。

46. 前記硬化が熱硬化を含むことを特徴とする請求の範囲第45項記載の方法。

47. 前記硬化が、光による硬化および前記基板を透明に選択する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第45項記載の方法。

48. 前記導波路コア組成物前駆体材料が、PDMS、MTES、およびPTESを含むことを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。

49. 前記導波路コア組成物前駆体材料が、MTES、PDMS、およびPTESを含むことを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。
50. 前記導波路コア組成物が、MTES、PTES、PDMS、およびPTFSを含むことを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。
51. (a) 少なくとも一つのシランおよび炭化水素の供給源を含むクラッド組成物前駆体材料を調製し、
- (b) 該クラッド組成物前駆体材料を部分的に加水分解させ、重合させて、クラッド組成物を形成し、
- (c) 該クラッド組成物のコーティングを前記パターンの形成された導波路コアのアレイに液相付着により施し、
- (d) 該クラッド組成物を乾燥させて、前記導波路コアのアレイ上にクラッド層を形成する各工程を含む方法にしたがって、前記導波路コアのアレイ上にクラッド層を形成する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第32項記載の方法。
52. 前記クラッド層が、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、該ケイ素原子の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合した無機有機ハイブリッド材料を含むことを特徴とする請求の範囲第51項記載の方法。
53. 前記クラッド組成物前駆体材料が、PDMS、MTES、PTES、またはそれらの組合せを含むことを特徴とする請求の範囲第51項記載の方法。
54. 前記クラッド組成物前駆体材料が、MTES、PDMS、PTES、またはそれらの組合せを含むことを特徴とする請求の範囲第51項記載の方法。
55. 前記クラッド組成物前駆体材料が、MTES、PTES、PDMS、PTFS、またはそれらの組合せを含むことを特徴とする請求の範囲第51項記載の方法。
56. 基板上にプレーナ光学装置を形成する方法であって、導波路コアのアレイを形成し、
- (a) 少なくとも一つのシランおよび炭化水素部分の供給源を含むクラッド

組成物前駆体材料を調製し、

(b) 該クラッド組成物前駆体材料を部分的に加水分解させ、重合させて、クラッド組成物を形成し、

(c) 該クラッド組成物のコーティングを前記導波路コアのアレイに液相付着により施し、

(d) 該クラッド組成物を乾燥させて、該導波路コアのアレイ上にクラッド層を形成する各工程により該導波路コアのアレイ上にクラッド層を形成する、各工程を含むことを特徴とする方法。

57. 前記クラッド層が、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、該ケイ素原子の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合した無機有機ハイブリッド材料を含むことを特徴とする請求の範囲第56項記載の方法。

58. 前記コアのアレイに、コア層のマスクされていない部分をエッチングすることによりパターンが形成されることを特徴とする請求の範囲第56項記載の方法。

59. プレーナ光学装置における基板上にクラッド層を形成する方法において、

(a) 少なくとも一つのシランおよび炭化水素部分の供給源を含むクラッド組成物前駆体材料を調製し、

(b) 該クラッド組成物前駆体材料を部分的に加水分解させ、重合させて、クラッド組成物を形成し、

(c) 該クラッド組成物のコーティングを前記基板に液相付着により施し、

(d) 該クラッド組成物を乾燥させて、該基板上にクラッド層を形成する各工程を含むことを特徴とする方法。

60. プレーナ光導波路装置を形成する方法であって、

(a) 基板上に第一のクラッド層を付着させ、

(b) 該第一のクラッド層にポジマスターを施すことにより、該第一のクラッド層内に溝のパターンを形成し、

(c) 該溝中に導波路コア組成物材料をドクターブレードで装填し、過剰材

料を除去して、導波路コアを形成し、

(d) 前記第一のクラッド層および該導波路コア上に第二のクラッド層を付着させる各工程を含むことを特徴とする方法。

61. 前記ポジマスターが、圧縮でき、柔軟性裏地上のフィルムまたはホイルを含み、該マスターが前記第一のクラッド層に対してローラを回転させることにより施されることを特徴とする請求の範囲第60項記載の方法。
62. 前記導波路コアを硬化させる工程を含むことを特徴とする請求の範囲第60項記載の方法。
63. 前記硬化工程が、光による硬化、および前記基板およびマスターのうちの少なくとも一つを透明材料に選ぶ工程を含むことを特徴とする請求の範囲第62項

記載の方法。

64. プレーナ光導波路装置を形成する方法であって、
- (a) ネガマスター内の溝のパターンに導波路コア組成物材料を装填し、
 - (b) 前記ネガマスターを基板に施し、
 - (c) 該導波路コア組成物材料を該基板に転写させるように前記マスターを除去して、導波路コアのパターンを形成し、
 - (d) 該導波路コアのパターン上にクラッド層を形成する各工程を含むことを特徴とする方法。
65. 前記ネガマスターが、圧縮でき、柔軟性裏地上のフィルムまたはホイルを含み、該マスターが前記基板に対してローラを回転させることにより施されることを特徴とする請求の範囲第64項記載の方法。
66. 前記ネガマスターを前記基板に施す工程の最中に、前記導波路組成物を硬化させる工程を含むことを特徴とする請求の範囲第64項記載の方法。
67. 前記硬化工程が、光による硬化、および前記基板および前記マスターのうちの一つを透明材料に選ぶ工程を含むことを特徴とする請求の範囲第66項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

ハイブリッド有機無機プレーナ光導波路装置関連出願

本出願は、S. Dawesによる、「光透過性材料を接続する方法および組成物」と題する、1996年12月13日に提出された米国特許出願第60/032,961号、およびS. DawesとA. Saddによる、「光透過性材料および接着剤」と題する、1997年10月22日に提出された、米国特許出願第08/956,177号の恩典を受けるものである。これらの出願を、ここに引用する。

発明の分野

本発明は、複数の層のうちの一つが、ハイブリッド無機有機材料加工方法にしたがって形成されたプレーナ光導波路装置に関するものである。特に、それらの層のうちの一つは、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、このケイ素原子の一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合された無機有機ハイブリッド材料である。本発明はまた、リソグラフ工程を用いずに、プレーナ光導波路装置を形成する方法に関するものである。好ましくは、前記無機有機材料は、メチルシロキサン基、フェニルシロキサン基、およびフッ素を含み、ポリジメチルシロキサン、メチルトリアルコキシシラン、フェニルトリアルコキシシラン、およびフッ素原子を含有する構造改質剤を含む前駆体混合物を熱的に硬化させることにより提供される固体材料からなる。

発明の背景

典型的なプレーナ光導波路装置は、プレーナ基板、該プレーナ基板上に支持された一連の導波路コアおよびクラッド層を備えている。光放射線は、これらのコア内を伝搬する。屈折率の低いクラッド層は、この放射線を屈折率の高いコアに制限する。ある場合には、コアとプレーナ基板との間には第二のクラッド層がある。

プレーナ光導波路装置は、二次元のプレーナ基板表面を横断して光放射線を送るように設計されている。この装置は、通常、入力信号から出力信号を特定の方法で変調させるように、この光放射線に受動機能を施す。プレーナ光導波路

装置のいくつかの例を以下に挙げる。光スプリッターは、一つの導波路内で光信号パワーを二つ以上の導波路に分割する。カプラーは、二つ以上の導波路からの光信号をそれより少ない数の出力導波路中に加える。スペクトルフィルタ、偏光子、およびアイソレータが導波路設計に組み込まれていてもよい。WDM（波長分割多重化）構造体が、通常、位相アレイ設計または格子のいずれかを用いることにより、入力光信号を別々のスペクトルの出力導波路に分離する。プレーナ光導波路装置の特定の利点は、多重化機能を一つのプラットフォーム上に含める能力である。能動機能性もまた、プレーナ設計に含むことができ、ここでは、入力信号は、第二の光信号または電子信号との相互作用により偏光される。能動機能の例としては、切換え（電気－光学、熱－光学または音響－光学装置による）および増幅が挙げられる。

一般的に、プレーナ導波路装置の重要な特性は、光損失、並びに工程の性能およびコストである。工程の性能は、解像度が良好で傷のない所望のパターンの導波路構造体を書き込む能力を意味する。各々の装置はそれ自体の仕様を持ち、これらの仕様は、より一般的な必要条件に加えて、満たされなければならない。

プレーナ光導波路を完成するため、従来技術では、典型的に、以下の一般工程を用いている。最初に、基板を提供する。この基板は、シリコンまたはシリカのいずれかであり、汚れのない平らで滑らかな表面として提供される。シリコン基板の場合には、クラッドコーティング（低屈折率シリカまたはケイ酸塩）が付着される。次に、高屈折率コア層（ケイ酸塩）が精密な厚さで基板に付着される。これらのコア層およびクラッドコーティングは、火炎加水分解技術、またはCVD技術またはプラズマ蒸着技術により作成される。次に、プレーナコア層に、通常いくつかの変種のリソグラフィ／エッチング工程により、パターンを形成して、一連の導波路コアを形成する。最後に、低屈折率のクラッド層を付着させて、導波路構造体を完成させる。これらの工程の段階についての変種の全ては、本質的に高コストである。付着時間は長く、パターンを形成する技術は骨が折れる。この工程は、高品質の構造体を形成することができ、0.5ミクロンほどの解像度および欠陥の数が少ないことが特徴である。WDM装置のような高価値の加えられた

用途において、この工程は、いくつかの商業的な実行可能性を示した。しかしながら、カプラーのような他の用途においては、コストが高すぎて、他の技術とは張り合えない。

上記を鑑みて、本発明の目的は、従来技術の問題を克服したプレーナ光導波路装置を提供することにある。より詳しくは、本発明の目的は、所定の幅の屈折率を有し、低吸光度を有する低コストの光学材料から形成され、非固体状態で生じる大部分の質量損失により急速に付着させられるプレーナ光導波路装置を提供することにある。本発明の目的は、リソグラフ技術の必要性のないプレーナ導波路装置を形成する方法を提供することにある。

発明の概要

本発明の説明のための実施の形態によれば、プレーナ光学装置を基板上に形成する。この装置は、光放射線を導く一連の導波路コアを備えている。クラッド層がこの一連の導波路コアに隣接して形成されて、光放射線を一連の導波路コアに制限する。少なくとも一組の一連の導波路コアおよびクラッド層が、ケイ素原子、および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、このケイ素原子の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合されている無機有機ハイブリッド材料である。この材料は、1.4から1.55までの屈折率を有するように設計することができ、40ミクロンまでの厚さまで急速に付着させることができる。この材料は、1310 nmおよび1550 nmの透過窓で低光損失を有するので、プレーナ導波路構造体を形成するのに特に適している。この材料は、粘性の無溶剤状態から熱的に硬化されて、最小の質量損失で、完全な縮合および極限弾性を達成し、亀裂抵抗および良好な形状維持を可能にする。

本発明の別の実施の形態によれば、プレーナ光学装置を形成する方法により、リソグラフ方法が必要なくなる。

具体的に、一連のコアを形成する方法は、

(1) 少なくとも一つのシランおよび炭化水素部分の供給源を含む導波路コア組成物前駆体材料を調製し、(2) この導波路コア前駆体材料を部分的に加水分解し、重合させて、導波路コア組成物を形成し、(3) 金型を用いて、この導波路コア組成物を含む一連の導波路コアを形成し、(4) ケイ素原子および酸素原

子を含む

る拡張マトリクスを含み、ケイ素原子の少なくとも一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合された無機有機ハイブリッド材料を形成するのに効果的な条件下で、この導波路コア組成物の加水分解および重合を完了する各工程を含む。次いで、クラッド層を一連の導波路コアの上に付着させる。金型を使用して、一連の導波路コアのパターンを形成することにより、リソグラフィ工程が必要なくなる。このことは、本発明の非常に顕著な利点である。

組合せにおいて、完成されたプレーナ導波路構造体を製造しても差し支えなく、または、所望であれば、オーバークラッド層を従来のようにエッチングされたケイ酸塩コアの導波路アレイ上に設けてもよい。本発明により実現できる最も重要な利点は、コストである。本発明のオーバークラッドを従来のようにパターンが形成されたガラス導波路アレイ上に使用することにより、いくつかの利点を達成することができる。使用する低加工温度により、導波路コアの変形が避けられるが、一方で、高温加工は、元の導波路の形状を歪ませることがある。本発明のオーバークラッドの低温および低弾性率により、導波路上で低応力視野が得られ、したがって、応力誘発偏光効果を最小にすることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明によるプレーナ導波路装置を示している。

図2は、本発明による別のプレーナ導波路装置を示している。

図3A、3B、3C、3D、3E、3F、3G、3H、および3Iは、本発明による一連の導波路コアにパターンを形成する好ましい方法を示している。

図4A、4B、4C、4D、および4Eは、本発明による一連の導波路コアにパターンを形成する別の好ましい方法を示している。

図5、6、および7は、ゾルゲルハイブリッド材料の近赤外線吸光スペクトルである。

発明の詳細な説明

明確にすることを目的として、本発明の詳細な説明を以下の小区分に分割する。

- A. プレーナ光導波路装置
- B. プレーナ光導波路装置を形成するのに使用する材料
- C. プレーナ光導波路装置を形成するのに使用する材料の特定の実施例
- D. プレーナ光導波路装置を形成する方法
- E. プレーナ光導波路装置の実施例
- F. プレーナ導波路装置を形成するのに使用する材料のスペクトル

A. プレーナ光導波路装置

本発明の説明のためのある実施の形態によるプレーナ光導波路装置が図1に断面で示されている。装置10は、基板12を備えている。基板12は、シリコンまたはシリカであってもよい。パターンの形成された一連の導波路コア14がこの基板上に形成されている。具体的に、各々の導波路コアの寸法（高さおよび幅）は、0.5ミクロンほどの小ささであることができる。導波路コア14にパターンを形成して、スプリッター、カプラー、フィルタ、WDM装置および同様に他の機能を有する装置を形成することができる。

導波路コア14は、クラッド層16により覆われている。本発明のある実施の形態において、一連の導波路コアは、従来のようにエッチングされたケイ酸塩導波路コアアレイである。そのクラッド層は、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、ケイ素原子の一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合されている無機有機ハイブリッド材料であってもよい。

本発明の別の実施の形態において、一連のコア14およびクラッド層16の両方が、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、ケイ素原子の一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合されている無機有機ハイブリッド材料であってもよい。以下に説明するように、この材料の屈折率は、高屈折率のコアおよび低屈折率のクラッド層を提供するように設計することができる。

本発明の別の実施の形態において、図2に示すように、プレーナ光学装置20は、基板22、第一のクラッド層24、一連の導波路コア26、および第二のクラッド層28を備えている。クラッド層24、28および一連の導波路コアは、ケイ素原子および酸素原子を含有する拡張マトリクスを含み、ケイ素原子の一部が置換または非

置換炭化水素部分に直接結合されている無機有機ハイブリッド材料であってもよく、屈折率は、各々個々の層に関して選択されている。

好ましくは、この無機有機材料は、硬化、最も好ましくは、熱硬化により提供される、メチルシロキサン基、フェニルシロキサン基およびフッ素を含む固体材

料、および前駆体材料を含んでいる。好ましくは、この前駆体材料は、ポリジメチルシロキサン、メチルトリアルコキシシラン、フェニルトリアルコキシシラン、およびフッ素原子を有する構造改質剤を含んでいる。

B. プレーナ光導波路装置を形成するのに使用する材料

本発明の実施には、クラッド層および／またはコア層組成物前駆体材料を調製する工程が含まれる。以下詳細に示すように、この前駆体材料を、コア組成物またはクラッド組成物の前駆体材料が望ましいか否かに依存して調節する。コアまたはクラッド組成物の前駆体材料から、それぞれ、クラッドおよびコア組成物を形成する。次いで、これらの組成物を用いて、クラッド層および一連の導波路コアを形成する。この前駆体材料は、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシランおよびアリールトリアルコキシシランからなる群より選択される少なくとも一つのアルコキシシランを実質的に含む加水分解性前駆体の混合物を含む。必要に応じて、この前駆体材料は、以下に挙げる改質剤を含有する。

この混合物は、アルコールのような溶剤中に溶解させ、酸および水を添加することにより加水分解してもよい。あるいは、この前駆体材料は、そのまま（溶剤を用いずに）混合し、水および必要に応じて酸を添加することにより加水分解してもよい。この組成物は、加水分解および縮合（重合）が進行して、粘性のコアクラッド組成物を形成しながら熟成する。この部分的に加水分解され、重合された材料は、加水分解および重合が、硬化後に実質的に完了されている最終的なコアまたはクラッドと対比して、以後、コアまたはクラッド組成物と称する。

溶剤の蒸発中に前駆体が全く失われないように十分な程度まで加水分解および縮合反応を行わせることが望ましい。研究により、この目的のために室温での十分な熟成には約50時間必要であることが示された。本出願人は、100℃未満の穏やかな混合物の加熱により、その時間を5時間未満まで短縮できることを発見し

た。特に、約75℃で3時間に亘り加熱することにより、同程度の重合（約80%）が達成された。極めて驚くべきことに、加速熟成工程により製造されたゲルは、最終的なクラッドまたはコア層を形成する際の高加熱速度で亀裂を生じにくいことが分かった。

テトラアルコキシシランは、四つのアルコキシ基が結合したケイ素原子である。

この四つのアルコキシ基は、通常同一であるが、これは便宜上のみのためである。アルコキシは、ここに用いられているように、脂肪族アルコールを含む、いかなるアルコールの陽子の除かれた形態を含むことを意味する。

アルキルトリアルコキシシランは、三つのアルコキシ基および一つのアルキル基が結合したケイ素原子である。アルキルは、アリアルアルキルを含むことを意味する。本発明の実施に使用するのに適したアルキルトリアルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン（「MTMS」）およびメチルトリエトキシシラン（「MTES」）が挙げられる。

アリールトリアルコキシシランは、ここに用いられているように、三つのアルコキシ基および一つのアリール基が結合したケイ素原子であり、アリールは、アルキルアリール部分を含むことを意味する。本発明の実施に使用するのに適したアリールトリアルコキシシランとしては、例えば、フェニルトリメトキシシラン（「PTMS」）およびフェニルトリエトキシシラン（「PTES」）が挙げられる。

好ましくは、前駆体混合物は、PDMS（ポリジメチルシロキサン）、MTES、およびPTESを含み、さらに、好ましくは、HFおよびトリフルオロシランのようなフッ素の供給源、および水を含む。

加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、好ましくは、顕微鏡レベルで、シラン加水分解生成物の重合により形成される無機網状構造を改質する他の有機成分を含むことができる。その有機成分は、ケイ素原子への有機金属結合によりその網状構造を改質することができる。あるいは、その有機成分は、ケイ素原子に付着しない無機網状構造内で、相互に浸透する、分子間、または分子内網状構

造として共存することができる。

加水分解された結合組成物中に組み込める適切な有機成分としては、不活性網状構造改質剤、活性網状構造改質剤、有機網状構造形成改質剤、反応性重合改質剤、反応性重合性改質剤、および非相互作用性相互浸透網状構造改質剤の一つ以上の加水分解生成物が挙げられる。

不活性網状構造改質剤としては、アルキルアルコキシシランおよびアリールアルコキシシラン、特に、 n が1、2または3である化学式 $(R^1)_n (R^2 O)_{4-n}$

Si を有するものか挙げられる。 OR^2 は、エトキシおよびメトキシのような、アルコキシ部位である。 R^1 は、例えば、メチル、エチルおよびフェニルを含む、アルキル部位またはアリール部位であって差し支えない。

加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、約0モル%から約100モル%までの、好ましくは、約50モル%から約100モル%までの、より好ましくは、約50モル%から約96モル%までの、メチルトリエトキシシランの加水分解生成物のような、不活性網状構造改質剤の加水分解生成物を含んでも差し支えない。不活性網状構造改質剤に関するさらなる詳細が、文献に見ることができる。

活性網状構造改質剤は、少なくとも一つのアルキルまたはアリール置換基が、アミノ官能基、メルカプト官能基、またはヒドロキシ官能基のような、金属原子またはイオンと錯体を形成できる官能基である、(置換アルキル)アルコキシシランおよび(置換アリール)アルコキシシランである。官能基により、重合されたコアまたはクラッド組成物の無機材料への表面付着が促進され则认为されている。活性網状構造改質剤は、有機表面への付着を促進させてもよい。

適切な活性網状構造改質剤は、 n が1、2または3であり、 OR^2 がアルコキシ部位である、化学式 $(R^3)_n (R^2 O)_{4-n} Si$ を有するものである。 R^3 は、アミン、カルボキシ、メルカプトまたはヒドロキシ置換アルキルまたはアリール部位であって差し支えない。この活性網状構造改質剤の加水分解生成物は、好ましくは、約1モル%から約25モル%までの量で存在する。

上述したように、加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、有機網状構造形成改質剤、反応性重合改質剤、または反応性重合性改質剤の一つ以上の加水分

解生成物を含んでいても差し支えない。これらの改質剤の加水分解生成物は、重合されたときに、Si-C結合を介して、無機網状構造に共有結合する有機網状構造を形成すると考えられている。

有機網状構造形成改質剤は、他の同様に置換された（置換アルキル）アルコキシシラン化合物との重合に参加できる基により置換された（置換アルキル）アルコキシシラン化合物である。

適切な網状構造形成改質剤としては、 n が1、2または3であり、 OR^2 が、アルコキシ部位であり、その適切な例がエトキシおよびメトキシである、化学式

$(R^4)_n (R^2O)_{4-n} Si$ を有するものが挙げられる。Rは、アルクアクリルオキシアルキル (alkacryloxyalkyl)、アクリルオキシアルキル、ビニル、または（エポキシ置換）アルキルシランのような、置換アルキル部位またはアリール部位であっても差し支えない。

加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、約0モル%から約95モル%までの、好ましくは、約0モル%から約50モル%までの、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランの加水分解生成物のような、有機網状構造形成改質剤の加水分解生成物を含有することができる。光硬化のような官能特徴を与えるために使用する場合、有機網状構造形成改質剤の加水分解生成物は、好ましくは、約20モル%から約50モル%までの量で存在する。

有機網状構造形成改質剤を用いる場合、加水分解されたコアまたはクラッド組成物中に光重合開始剤を含有することが特に好ましいことがある。適切な光重合開始剤の例としては、IRGACURE（登録商標）784のようなチタノセンラジカル光重合開始剤またはIRGACURE 261のような陽イオンフェロシニウム光重合開始剤（両者とも、ニューヨーク州アズリーのチバガイギー社から市販されている）が挙げられる。光重合開始剤は、使用する場合、約0.8重量パーセント未満、好ましくは、約0.2重量パーセントから約0.8重量パーセントまでの量で、加水分解されたコアまたはクラッド組成物中に含まれる。

反応性重合改質剤は、加水分解されたテトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、またはアリールトリアルコキシシランとの縮合反応に参加で

きる無機または有機高分子である。

適切な反応性重合改質剤としては、 $(P)_n$ が、ポリテトラメチレンオキシドのような有機高分子を示し、 OR^2 がエトキシおよびメトキシのようなアルコキシ部位である、化学式 $(R^2O)_3O-Si-O-(P)_n-Si-O(OR^2)_3$ を有するものである。

他の適切な反応性重合改質剤としては、 n が約2から約50までの整数であり、 R^5 が水素もしくはアルキルまたはアリール部位であり、 R^6 がアルキル基、好ましくは、メチル基である、化学式 $R^5O-[Si(R^6)_2-O]_nR^5$ を有するポリジアルキルシロキサンが挙げられる。好ましくは、反応性重合改質剤は、約200g

／モルから約900g／モルまでの、好ましくは、約550g／モルの分子量を有するポリジメチルシロキサンである。

加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、約0モル％から約40モル％まで、好ましくは、約4モル％から約8モル％までの反応性重合改質剤の加水分解生成物を含むことができる。

反応性重合性改質剤は、置換アルキルアルコキシシラン化合物上の置換基と反応性である第二の重合性成分のみと組み合わせられて有機網状構造を形成できる置換アルキルアルコキシシラン化合物である。第二の重合性成分は、アルコキシシランに結合していてもしていなくてもよい。

反応性重合性改質剤の例としては、(アミノアルキル)アルコキシシラン、(アミノアリール)アルコキシシラン、(エポキシ置換アルキル)アルコキシシラン、(エポキシ置換アリール)アルコキシシラン、およびそれらの組合せが挙げられる。

反応性重合性改質剤が(アミノアルキル)アルコキシシランまたは(アミノアリール)アルコキシシランである場合には、加水分解されたコアまたはクラッド組成物はさらに、(エポキシ置換アルキル)アルコキシシランの加水分解生成物を含むことができる。あるいは、または追加に、加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、有機主鎖を介して接続された、アミン基のような、エポキシ基と

反応性である二つ以上の官能基を有する有機成分を含んでも差し支えない。適切な主鎖としては、アルキレン部位、および重合体ジラジカルが挙げられる。

反応性重合性改質剤が（アミノアルキル）アルコキシシランを含有する場合には、加水分解された結合組成物はさらに、アミンと反応性であり、それらと共有結合を形成する二つ以上の官能基を有する有機成分を含有しても差し支えない。

加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、約0モル%から約95モル%までの、好ましくは、約0モル%から約50モル%までの、反応性重合性改質剤の加水分解生成物を含有しても差し支えない。光硬化を行わせるため、または拡張ケイ素酸化物マトリクスの可塑性を増大させるためのような、官能特性を与えるために使用する場合、反応性重合性改質剤の加水分解生成物は、好ましくは、約20モル%から約50モル%までの量で存在する。好ましい実施の形態において、これら

の反応性重合性改質剤の少なくとも一つが、加水分解的に安定なケイ素炭素結合を含有する。

非反応性浸透網状構造改質剤は、ケイ素原子とSi-C結合を形成できる基を含有しない有機高分子、好ましくは、有機高分子、または、例えば、ラジカル重合により、そのような有機高分子を形成できる該有機高分子の前駆体である。

これらの非反応性浸透網状構造改質剤は、約0モル%から約50モル%までの量で加水分解されたコアまたはクラッド組成物中に含ませることができる。可塑性を増大させる、または拡張ケイ素酸化物マトリクス中に光活性高分子を導入することのような機能的特徴を与えるために使用する場合、この非反応性浸透網状構造改質剤は、好ましくは、約5モル%から約25モル%までの量で存在する。これらの非反応性浸透網状構造改質剤に関するさらなる詳細は、例えば、米国特許第5,412,016号に見つけられる。この特許をここに引用する。

重合された、加水分解コアまたはクラッド組成物の屈折率を増大させることが望ましい場合には、この組成物はさらに、Ge、Ti、Zr、Hf、Er、Ndからなる群より選択された元素を含有する一つ以上の反応性化合物を含有することができる。前記アルコキシドを、必要に応じて加水分解してそれらの加水分解生成物としても差し支えない。

加水分解されたコアまたはクラッド組成物中に集合的に存在するアルコキシドおよびその加水分解生成物の量は、重合による望ましい屈折率に依存する。この加水分解されたコアまたはクラッド組成物中に集合的に存在するアルコキシドおよびその加水分解生成物の量は、該加水分解されたコアまたはクラッド組成物の屈折率および安定性における所望の変化に依存して、約0モル%から約25モル%まで、好ましくは、約0モル%から約15モル%までに及ぶ。

この重合された加水分解コアまたはクラッド組成物の屈折率は、好ましくは、アリールトリアルコキシシラン（特に、フェニルトリアルコキシシラン）、および／またはアリールトリフルオロシラン（特に、フェニルトリフルオロシラン）を加水分解された結合組成物中に含ませることにより変更させる。

この加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、好ましくは、フルオロシランの加水分解生成物のようなフッ化物供給源を含有し、その例としては、アルキ

ルフルオロシランが挙げられる。フッ化水素、フッ化水素アンモニウムおよび分解する他のフッ化物塩のような他の適したフッ化物供給源を用いてもよい。フッ化物供給源を含有することは、約 3300 cm^{-1} の Si-O-H 赤外線吸収バンドを抑えることが望ましい場合に有利である。そのような場合には、光透過性材料が、著しく減衰せずに赤外線を透過させるはずである。

加水分解されたコアまたはクラッド組成物中に存在するフッ化物供給源の量は、主に、赤外線吸収の許容レベルに依存する。そのフッ化物供給源がフルオロシランの加水分解生成物である場合には、このフルオロシランの加水分解生成物の量が約0モル%から約25モル%まで、好ましくは、約5モル%から約15モル%までに及ぶときに、 Si-O-H 吸収バンドを著しく減少させることができる。

本発明の実施に使用する特に好ましいコアまたはクラッド層組成物は、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、アリールトリアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、アルクアクリルオキシプロピルトリアルコキシシランおよびこれらの組合せからなる群より選択されるシランを、約50モル%から約95モル%までの合計量で含む重合性無機有機ハイブリッドである。この重合性の本発明の組成物は、該ゾルゲル組成物の、約4モル%から約25モル%までの量

の単量体ジアルキルジアルコキシシランおよび高分子ポリジアルキルシラン、約5モル%から約20モル%までの量のアールトリフルオロシラン、約0モル%から約10モル%までの量のテトラアルコキシチタンおよび約0モル%から約20モル%までの量のテトラアルコキシゲルマニウムも含有する。

加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、アルコキシシランを含有するコアまたはクラッド層前駆体材料に水を加えることにより調製することができる。加水分解は水を加えることにより直ちに始まり、その結果、アルコキシ基がヒドロキシ基により置換される。様々なシランの加水分解速度は、ケイ素原子に結合している置換基の性質に依存して異なることがある。したがって、様々なアルコキシシラン（または他の元素のアルコキシド、テトラエトキシゲルマニウムおよびそのアルコキシド）の加水分解工程を別々に開始し、アルコキシ基の全てまたはいくらかが加水分解された後に互いに混合することが有利なことがある。

この硬化工程の加水分解相を実施するのに使用する水の量は、反応 $2 \equiv \text{Si-O}$

$\text{R} + \text{H}_2\text{O} \equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{ROH}$ に基づく前駆体材料中に存在するアルコキシケイ素結合の全てを完全に加水分解するのに必要な化学量論的量の約25%から約800%までのように、幅広く異なり得る。好ましくは、加えられる水の量は、その化学量論的量の約75%から約100%までである。その化学量論的量の25%ほどを加え、および／または水をゲルにする段階で加えてもよい。

アルコキシドの加水分解反応は、反応生成物としてのアルコールを遊離させる。アルコールは、容器を空気に開放し、蒸発させることにより、加水分解されたコアまたはクラッド組成物から除去される。この加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、アルコールが除去されると、ますます粘性となる。

加水分解は、以下の一般的な方法を用いて実施することができる。選択されたアルコキシシランを含むコアまたはクラッド層材料を、一つ以上の必要に応じての添加改質剤とともに、適切な溶剤中に溶解させる。好ましくは、この溶剤は、前記前駆体組成物の全てと非反応性であり、それらを溶解させることができる。好ましい溶剤はエタノールである。これら前駆体の反応速度が十分なほど同じくらいである場合には、前駆体組成物を、溶剤を用いずに、直接的に混合し、加水分

解してもよい。

水および酸を、前駆体組成物の溶液に、好ましくは還流しながら加える。この水および酸は、溶剤中で最初に混合する。この溶剤は、前駆体組成物を溶解させるのに用いたものと同じの溶剤であってもよい。この酸および水は、ゆっくりと、滴状またはいくつかのアリコート of のいずれかで一度に加えても差し支えない。この添加は、反応混合物を還流状態に維持し、攪拌しながら、20分から8時間、好ましくは、1から3時間の過程に亘り行う。添加を完了した後に、この反応混合物を追加の時間、好ましくは、約30分間に亘り、還流状態で攪拌してもよい。反応混合物中に導入する水の量を正確に制御するために、添加並びに必要な応じてのそれに続く攪拌および還流は、窒素またはアルゴンのような不活性雰囲気中で行っても差し支えない。溶剤を添加せずに反応を行う場合には、水を1回または2等分で添加し、均一になるまで、約50℃から約90℃までの温度で激しく混合する。

主にアルキルトリアルコキシドを含有する加水分解コアまたはクラッド層組成物は、都合よく、以下の代替りの一般的な方法により調製しても差し支えない。選択されたアルコキシシランを含む、コアまたはクラッド層組成物前駆体材料は、一つ以上の必要に応じた改質剤とともに、溶剤を添加せずに調製する。所望の量の水をこの組成物前駆体材料に添加する。水の添加は室温で行っても差し支えなく、またはその組成物を、熱水浴中のような状態で加熱しても差し支えない。好ましくは、このコアまたはクラッド層組成物前駆体材料は、水を添加する前に、約60℃から約80℃までの温度である。あるいは、水を低温で加えて、遅い加水分解により均質性を改良してもよい。前駆体材料が反応する水の量は、反応容器に蓋を被せるようなことによる、周囲空気中の水分を除外する条件下で、より良好に制御される。前駆体材料への水の添加により、しばしば、相分離混合物が生成される。これらの環境中において、この相分離された混合物を攪拌して、前駆体材料中に水を溶解させても差し支えない。攪拌は、好ましくは、蓋のようなものにより、周囲雰囲気から隔離された容器内で行う。攪拌後に、この系は、好ましくは、穴を開け（蓋をしている場合には）、次いで、約15分間から約1時間

の期間に亘り100℃までの温度で、放置し、好ましくは、周囲雰囲気から隔離する。冷却後、この加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、必要に応じて、好ましくは、室温で、約1日間から約10日間に亘り熟成させても差し支えない。

ゲルマニウムとチタンのアルコキシドの両方が急激に加水分解する。したがって、アルコキシシランが少なくとも部分的に加水分解されるまで、それらアルコキシドの前駆体材料への添加を遅らせることが望ましい。この遅れにより、ゲルマニウムおよびチタンが無機マトリクス中により均一に含まれる。

この加水分解反応は、鉱酸または有機酸、好ましくはHClにより触媒してもよい。水和反応に使用する酸の量は、使用する水のモル当たりの酸の当量で表して、約0%から約5%までであって差し支えない。前駆体材料がPTFSのようなフッ化物供給源を含有する場合には、酸を使用する利点はほとんどない。

加水分解反応に使用する水の量は、加水分解性アルコキシ基のモル当たりの水のモルで表して、約10%から約200%までであって差し支えない。1モルのアルコキシ基の化学量論的加水分解には、0.5モルの水が必要である。ポリジアルキルシロキサンが前駆体材料に含まれる場合には、水の量は、好ましくは、約45%から

約55%までである。

酸および水を添加し、必要に応じて、追加の還流を行った後、得られた、加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、光透過性部材の接続に使用する前に、約3日間から約30日間に亘り室温で貯蔵することができる。保存寿命は、しばしば、反応溶剤、またはアルコールとの共溶剤としてジメチルホルムアルデヒドを用いることにより、延長させることができる。

加水分解されたコアまたはクラッド組成物がゲルマニウムまたはチタンを含有する場合には、その保存寿命は、アルコキシシランの加水分解が部分的、または好ましくは、全体的に完了した後、ゲルマニウムまたはチタンアルコキシドをゾルに加えることにより延長することができる。保存寿命は、加水分解工程に使用する水の量を、化学量論的量の約50%から約25%までのように減少させることにより、延長させることもできる。

このコアまたはクラッド層組成物を基板に施して、層を形成する。以下詳細に論じるように、この層に、金型を用いてパターンを形成してもよい。次いで、このコアまたはクラッド組成物を重合させて、プレーナ導波路装置を形成する。反応副生成物のアルコールを、重合作用の前にこのコアまたはクラッド組成物から蒸発させることがしばしば有利である。ここで用いている重合は、加水分解されたコアまたはクラッド組成物の無機成分の重合を意味する。重合は、長期間に亘り室温で行っても差し支えない。しかしながら、熱輻射のようなことを行うことにより、重合工程を加速させることが通常望ましい。熱は、火炎、ヒートガン、高温油浴のような従来の熱輻射源、または焦点を合わせた赤外レーザのようなものによる輻射により行っても差し支えない。加える熱の量は、好ましくは、加水分解されたコアまたはクラッド組成物を急速に重合させるが、気泡として溶剤を著しく捕捉しないほど十分な程度である。重合温度は、約150℃から約300℃まで、好ましくは、225℃から約250℃までである。重合された組成物は、通常の手扱いに耐えられるほど十分に強靱である。

ある場合には、重合されたコアまたはクラッド組成物の光学的特性および熱的特性は、この重合されたコアまたはクラッド組成物を縮合させることにより改良することができる。好ましくは、重合された結合組成物を、重合を行うのに使用

する温度よりも高い温度に露出する。

重合により、形成されるコアまたはクラッドは、最初のコアまたはクラッド組成物の成分に依存する。一つ以上の改質剤の加水分解生成物を含有する組成物は、酸化ケイ素マトリクス（すなわち、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 網状構造）を含有するコアまたはクラッド層を形成し、ここで、ケイ素原子の一部が置換または非置換炭化水素部分に直接結合している。

前記コアまたはクラッド組成物が、不活性網状構造改質剤、またはポリジアルキルシロキサンの加水分解生成物を含有する場合には、前記炭化水素部位は、非置換アルキルまたはアリール部分である。このコアまたはクラッド組成物が活性網状構造改質剤の加水分解生成物を含有する場合には、炭化水素部分は、置換アルキルまたはアリール部分である。このコアまたはクラッド組成物が有機網状構

造形成改質剤の加水分解生成物を含有する場合には、加水分解された部分は、アルキレンまたはアリーレン部分のような、置換アルキルまたはアリアル部分である。このアルキレンまたはアリーレン部分は、延長されたケイ素-酸化物マトリクスのケイ素原子にいずれかの端部で結合している。これにより、Rがアルキレン部分であり、R'が改質剤中に含まれる重合性有機官能基のラジカル重合生成物を示す、 $\text{Si}-\text{R}-\text{R}'-\text{R}-\text{Si}$ 結合を形成する。

前記加水分解されたコアまたはクラッド組成物がポリジアルキルシロキサン以外の反応性重合性改質剤の加水分解生成物を含有する場合には、炭化水素部分は、化学式 $-\text{R}-$ を有するアルキレンまたはアリーレン部分を含有するもののような置換アルキルまたはアリアル部分である。このアルキレンまたはアリーレン部分は、ケイ素原子のいずれかの端部に結合して、Rが有機高分子ジラジカルを示す $\text{Si}-\text{R}-\text{Si}$ 結合を形成する。

前記加水分解されたコアまたはクラッド組成物が反応性重合性改質剤の加水分解生成物を含有する場合には、炭化水素部分は、化学式 $-\text{R}-\text{R}'-\text{R}$ を有するアルキレンまたはアリーレン部分を含有するもののような置換アルキルまたはアリアル部分である。このアルキレンまたはアリーレン部分は、ケイ素原子のいずれかの端部に結合して、Rがアルキレン部分、およびR'がアミン反応性官能基とのアミンの反応により生成される部分を含有する、 $\text{Si}-\text{R}-\text{R}'-\text{R}-\text{Si}$ 結合を形成する。

置換または非置換アルキル部分に直接結合したケイ素原子の比率は、約4%から約100%まで、好ましくは、約20%から約100%まで、最も好ましくは約50%から約100%までであって差し支えない。

非相互作用性浸透網状構造改質剤またはそれらの加水分解生成物を含有する、加水分解されたコアまたはクラッド組成物は、延長されたケイ素酸化物マトリクス（すなわち、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 網状構造）および浸透する有機高分子マトリクスを含有する結合材料を形成する。この延長されたケイ素酸化物マトリクスおよび浸透する有機高分子マトリクスは、この浸透する有機高分子マトリクス中の実質的にどの原子も、この延長されたケイ素-酸化物マトリクス中の原子と結合しな

いように互いに結合していない。

ゾルゲル加工材料に共通する問題は、重量損失および縮合の結果として重合および硬化中に生じる構造的損傷である。前記コアおよびクラッド組成物は、重大な応力の蓄積を避けることのできる、重合および硬化工程中の特有の粘弾性を有している。好ましい実施の形態において、加水分解されたコアまたはクラッド組成物を空気乾燥させて、反応によるアルコールの反応副生成物、および加水分解工程で用いられた溶剤を除去してもよい。この乾燥により、その質量が、加水分解されたコアまたはクラッド組成物試料の元の質量の40%から50%までである粘性の透明な流体が得られる。この乾燥した、加水分解されたコアまたはクラッド組成物を100℃ほどの高温まで加熱して、元の加水分解されたコアまたはクラッド試料の2%から5%の重量をさらに損失させてもよい。再加熱された材料により、永久的な損傷を受けずに塑性変形される能力が維持される。この乾燥されたコアまたはクラッド組成物を220℃から260℃までの温度で硬化させて、元の試料の2%から5%までの質量を損失させ、この材料の弾性形態をとってもよい。

以下の表は、本発明の組成物の好ましい実施の形態により生じた重量損失を列記している。

質量損失の表

| 工程 | 前駆体 | 加水分解されたゾル | 乾燥ゾル | 部分的に硬化されたゲル | 硬化されたゲル |
|-----------|-------|-----------|------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 形態 | 流動性液体 | 流動性液体 | 粘性液体 | 塑性固体 | 弾性固体 |
| % 元の質量 | 100 | 100 | 45 (室温) | 43 ($<100^{\circ}\text{C}$) | 41 (250°C) |

少なくとも50%の重量損失が、可塑性／固体状態の前に、液体および可塑性状態の最中に生じたことに留意されたい。6%未満、好ましくは4%以下の元の重量が固体状態で失われるので、従来のゾルゲルの亀裂問題が避けられる。

従来の光ファイバ網状構造の用途に関して、理想的な屈折率は632nmで、クラッド層については約1.4565であり、導波路コアについては約1.465である。メチル改質剤を含めることのような組成的効果、またはその材料中の多孔性のような構造的効果により、屈折率を著しく低下させることができる。フェニル改質剤

の包含もしくはゲルマニアまたはチタニアの包含のような他の組成的効果により、屈折率を著しく増大させることができる。好ましくは、導波路コアの屈折率は1.4-1.55の範囲内に入り、クラッドの屈折率は1.3-1.6の範囲に入る。

前記屈折率は、組成物中にフェニルトリアルコキシシラン、フェニルトリフルオロシラン、またはこれらの組合せを含めることにより、選択的に変更してもよい。0.04モルのケイ素を含有し、ケイ素原子に直接結合したフェニル基を有する成分を含有する組成物を調製してもよい。588nmでの屈折率を、ベッケ線方法を用いて一連の標準的な屈折率油との比較により測定した。以下の表は、様々な組成物のケイ素の関係と其中的の屈折率を示している。これらの組成物の屈折率データは、屈折率を1.39から1.55までの間の所望の値に調節する能力を示している。

| Si-C6H5/(合計 Si) | 屈折率 |
|-----------------|------|
| 0 | 1.39 |
| 9 | 1.43 |
| 27 | 1.47 |
| 80 | 1.55 |

上述したように、コア組成物前駆体材料およびクラッド組成物前駆体材料が論じられている。また、クラッド組成物またはコア組成物の前駆体材料の加工方法も論じされている。

C. プレーナ光導波路装置を形成するのに使用する材料の特定の実施例

本発明をさらに以下の特定の実施例に関して説明する。

本発明に適した材料の一つは、ゾルゲルベースのシルセスキオキサン(silsesquioxane)である。この材料は、アルキルとアリールアルコキシシラン、フッ化物、および水の多成分混合物から製造される。

C. 1 合成調製品 I

以下は、コアまたはクラッド組成物前駆体材料から始まるコアまたはクラッド組成物を形成する方法を説明するものである。

この調製品は、8モル%当量のPDMS（ポリジメチルシロキサン）、73%のMTES（メチルトリエトキシシラン）および19%のPTES（フェニルトリエ

トキシシラン) との、0.03モルのケイ素配合物に基づくものである。これにより、632nmで約1.4565の屈折率を有する材料が得られる(クラッド配合物)。コアの屈折率(1.465)の組成物は、以下の[括弧]内の値で得られる。

容積

| | | | |
|----|-------------|----------|------------|
| 1) | P D M S | 0.18 c c | |
| 2) | M T E S | 4.36 c c | [3.95 c c] |
| 3) | P T E S | 1.40 c c | [1.88 c c] |
| 4) | H F (48重量%) | 0.28 c c | |
| 5) | H 2 O | 0.55 c c | |

H F および P T E S を密閉されたナルジーン(nalgene)容器内で互いに混合する。次いで、この混合物を15から30分間に亘り75℃の水浴中で加熱する。この段階で、この混合物のP T E S成分を予備加水分解し、フッ素添加する。次いで、M T E S および P D M S を混合物に加え、さらに15から30分間に亘り加熱する。最後に水を添加する。水の添加後、この溶液を均質にするのに、約1から3分間の攪拌が必要である。このゾルゲルハイブリッドを75℃で3から6時間に亘り熟成させる。

このゾルは、冷却後の低粘度では透明であるべきである。この状態のゾルは、薄いコーティングを形成するのに適している。したがって、ゾルは、クラッド組

成物または導波路コア組成物材料を形成する。焼成後、このフィルムは、非常に透明で、顕微鏡の元で傷のないように見える。

このゾルは、ゾルを注いで、エタノールを蒸発させることにより、エタノールを含まない「乾燥」状態まで乾燥させても差し支えない。この材料の形態は、導波路コアを形成するためのトランスファー成形用途に適している。ゾルを乾燥させるために、1グラムのゾルを、直径が2.5cmの10ccパイレックスビーカー中に入れる。乾燥したゾルは、240℃まで加熱した後に、0.34gまで減少する。フィルムとモノリスの両方を加工する最も適切な加熱スケジュールは、毎分1℃で240℃まで上昇させ、10分間保持し、次いで、毎分1から2℃で冷却するものである。遅い速度は必要とされないかもしれないが、一晩の焼成には都合よい。

得られたディスクは、無色透明である。

C. 2 合成調製品II

以下は、コアまたはクラッド組成物を形成する別の方法および配合物を説明するものである。

以下の配合物は、PDMSを除き、その代わりにジフェニルジメトキシシランを用いている。この配合物は、保存寿命がより長い、薄膜形態での焼成中またはモノリスの製造中に、亀裂の生じる傾向が大きい。

容積

| | | | |
|-----|------------------|-----------|-----------------|
| 6) | MTE S | 5.14 c c | [4.78] |
| 7) | DPDMS | 0.545 c c | (ジフェニルジメトキシシラン) |
| 8) | PTE S | 0.435 c c | [0.87 c c] |
| 9) | HF (48重量%) | 0.28 c c | |
| 10) | H ₂ O | 0.55 c c | |

この調製品は、上述した合成調製品Iと似ている：HFをPTE SとDPDMSとの混合物に加え、30分間に亘り75℃で反応させる。次いで、MTE Sを加え、30分以上加熱する。最後に水を加え、透明になるまで振る。75℃で3時間に亘り熟成させる。この材料は、1グラムのゾルから維持された重量が、乾燥により45%であり、250℃までの硬化により38%であることを除いて、第一の配合物と同様に扱える。この配合物によるフィルムおよびゲルは、乾燥および硬化中に透明で

あり、縁を通して見たときに無色である。この材料の1mmのディスクの近赤外線吸収スペクトルが図7に示されている。

C. 3 合成調製品III

以下は、コアまたはクラッド組成物を形成するさらに別の方法および配合物を説明するものである。この方法では、フッ化物供給源として、HFではなくむしろフェニルトリフルオロシランを用いている。この調製方法により製造された無機有機ハイブリッド材料は、透明性が高く、亀裂のないモノリスおよびフィルムを形成するのに適している。この配合物が、クラッド組成物および〔括弧〕でコ

ア組成物について示されている。

| 容積、cc | クラッド | [コア] |
|----------------------|-------|---------|
| 11) PDMS | 0.18 | [0.18] |
| 12) MTE S | 4.27 | [3.89] |
| 13) PTE S | 0.84 | [1.30] |
| 14) PTF S | 0.365 | [0.365] |
| 15) H ₂ O | 0.745 | [0.745] |

蓋をしたポリプロピレン、またはナルジーン容器内で、PDMS、MTE S、PTE S、およびPTF Sを互いに混合する。5分間に亘り湯浴中で75℃まで加熱して、均質化させる。この暖かい混合物にH₂Oを加え、再度蓋をする。この混合物は、最初に相分離している。75℃まで加熱し、溶液が透明になるまで、通常約20分間に亘り激しく振る。この系を、冷却前に3時間に亘り反応させる。この組成物は、透明で流動性であるはずである。

この材料は、第一の配合物と同様に取り扱える。乾燥により維持された質量は約45%であり、250℃での硬化後に、維持された質量は元の試料の40%である。

1mm厚のディスクを乾燥および硬化により作成した。試料は円筒金型である。クラッド試料についての近赤外線吸収スペクトルが図5および6に示されている。

上述したゾル液体組成物（合成調製品Iおよび合成調製品II）をクラッド層の組成物として用い、プレーナ導波路装置のコア層にパターンを形成する。以下の項目に、クラッドを形成し、コア層にパターンを形成する方法が説明されている。

D. プレーナ光導波路装置を形成する方法

プレーナ導波路の形成、クラッド層の連続薄膜の付着、およびコア層のパターンの形成された薄膜の付着には、二つの別々の工程が要である。これらを独立して説明する。

傷を導入しないように、被覆工程は、一般的に、低微粒子環境中で行うべきである。標準的な研究所の環境において、ゾルを調製し、次いで、クリーンルーム

の条件に運び入れる。このゾルをコーティングとして施す前に0.2ミクロンのフィルタに通して、微粒子物質を除去する。全ての乾燥は、好ましくは、クリーンルーム内で行うべきであり、焼成は、クリーンルーム内か、または標準的な研究所の環境において表面への粒子の導入を最小にする技術のいずれかにより行うべきである。

D. 1 クラッド層

二つの基本的な技術が必要とされるかもしれない。所望のプレーナ導波路装置において基板がクラッド層として機能できない場合には、均一なクラッド層がコア層を支持するのに必要とされるかもしれない。クラッド層がパターンの形成されたコアアレイを被覆すべき場合には、気泡のトラップ、特に、Y接続部、または導波路接続部にしわを付けるスラブを形成する領域を満たすことが必要である。ここでは、これらの被覆技術の各々に焦点を当てる。

別々の厚さのゾル液体（クラッド組成物）のフィルムを製造するために、いくつかの液相付着方法を用いてもよい。洗浄された基板をゾルゲルに浸漬し、所定の速度で取り出して、コーティングを形成してもよい。このコーティングの厚さは、取出し速度に比例する。ゾル液体フィルムは、最初にそのゾル液体で被覆すべき平らな表面に過剰に供給し、次いで、1000から4000 R P Mまでの速度で回転させることにより、その表面上で回転させてもよい。この厚さは、回転速度に逆比例する。フィルムは、過剰に供給された表面から過剰のゲルを単に水切りすることにより調製してもよい。

導波路コアのパターンの形成されたリッジアレイをオーバーコートする最もうまくいく方法は、流体のゾルをリッジの導波路アレイ上に滴下し、このゾルにリッジの間の領域を濡れさせることである。これは、このアレイがY分岐要素を含むときに、これらの特徴を急速に浸漬または回転被覆するために、気泡が閉じた

領域中に捕捉されることがあるので特に重要である。一度全表面がよく濡らされ、全ての特徴を満たしたら、回転または水切り被覆技術を用いて、十分な厚さを提供してもよい。これらの場合には、この表面にゾルを過剰に供給し、次いで、水切りまたは回転させて、十分な材料のコーティングを提供してもよい。適切な

容積のゾルを基板に単に提供して、十分な最終的なコーティング厚を提供し、重力作用で広げさせて、必要な厚さの均一性を得ることもできる。この単純な方法に対する最大の障壁は、反応副生成物であるアルコールの蒸発により粘度が急速に増大し、そのために、大きな試料をこのようにして被覆することが難しくなることである。上述した技術にいずれかにより、最終的なフィルムに乾燥および熱処理を施して、最終的なシルセクイオキサン(silsequioxane)組成物を得る。このフィルムを20℃から45℃までの温度で15分から1時間に亘り空気乾燥させる。次いで、試料をオープンに移送し、硬化させる。好ましい硬化スケジュールは、25℃から240℃まで温度を4℃/分で上昇させ、60分間保持し、次いで、25℃まで毎分4℃で下降させるものである。

いくつかの重要な材料および方法の特質により、有利なオーバークラッド層を施すことができる。この組成物は、低固有光損失を有する。屈折率を制御する能力により、設計の柔軟性が可能となる。薄膜を低粘度ゾル（クラッド層組成物）で被覆し、次いで、この薄膜を40ミクロン厚の固体フィルムに傷または大きな残留応力なく添加させる能力もまた重要である。これは、フィルム厚が約1ミクロンを越えたときに傷が広く認められる場合、従来の完全に無機のゾルゲル技術における重大な問題である。ここに記載した組成物は、優れた環境耐久性を示す。

D. 2 パターンの形成されたコア層

本発明の説明のための実施の形態によれば、一連の導波路コアを、トランスファー印刷技術またはエンボス技術のいずれかを用いて形成してもよい。この目的は、ゾルゲル組成物の特有の特質を用いた高屈折率コア組成物で高解像度パターンを達成して、低加工コストで急速に導波路アレイを製造することにある。二つの方法を一般的に説明する。これらの技術は、一連の導波路コアを形成する従来技術のリソグラフ技術に取って代わるものである。

両方の手法（印刷およびエンボス）は、ゾル液体ゲル組成物を粘性形態に乾燥

させる能力を用いている。この粘性材料は、凹版のような金型中にドクターブレードまたはロールに入れても、または金型でエンボスして、パターンを形成させても差し支えない。次いで、熱硬化により、材料が金型から放出される前にその

構造体を硬化させることができる。

第一の手法において図3A、3B、3C、3D、および3Eに示したように、所望のパターン32を、基板領域に一致するように圧縮されて、「フット」すなわち圧縮領域を形成するネガマスターフィルム30上にネガレリーフで提供される（段階A）。このネガマスターフィルム30は、コアパターンがフィルムの表面に押し付けられており、以下の段階により形成されてもよいフィルムである。所望の導波路パターンが、シリカディスク（図示せず）中にエッチングされている。次いで、このディスクに、このパターンの完全な複製を有するシリカディスクから離されて、ネガマスターフィルム30を形成できる適切な材料を被覆する。さらに、この選択された材料は、本発明の材料との良好な離型特性を有するべきである。ニッケルは、パターンの形成されたシリカ表面から離れる能力および本発明の材料について良好な離型表面を提供する能力の両方を提供する材料の一つである。このニッケルを無電解蒸着、または他の既知の方法によりシリカプレート上に付着させてることができる。次いで、このニッケルフィルムをシリカプレートから剥がして、ネガマスター30を形成する。好ましくは、このネガニッケルマスター30をエラストマーのような柔軟性裏地33上に取り付ける。乾燥したゾル材料34をニッケルマスター30内のレリーフチャンネル32中に充填する。この操作は、例えば、ドクターブレード35または好ましくはローラアプリケーションータを用いて行ってもよい。過剰のゾルがその表面から除かれる（段階A）。このドクターブレードによる操作がよく機能して、ゾルがパターン中に押し込まれ、過剰なものが掻き取られる。ローラは、正のメニスカスが生じ、これが基板との接触と、付着を補助するといった点でよく機能する。次いで、本発明の材料を、その形状を維持し、形成すべきプレーナ光装置の基板36にまだ付着できる程度まで硬化させる。この基板36をニッケルマスター30に接触させると同時に、チャンネル32内の本発明の材料34と接触させる。圧縮ニッケルマスター30は、好ましくは、このマスターを表面を横切って回転させることにより、所定の時間で一つの「フット」37位

置のみで基板36に接触する。好ましくは、前記ゾルゲルは、基板36に対して圧縮され、それと同時に、例えば、熱源または放射線源38を用いて硬化される。ニッ

ケルマスター30が基板から離れるときに、本発明の材料34がニッケルマスター30から解放され、基板表面に付着して、ポジレリーフで導波路アレイを複製する（段階C）。オーバークラッド層39を付着させ、次いで、その材料を240℃の温度で最終的に硬化させる（段階D）。

図3Fおよび3Gは、図3A、3B、3C、3D、および3Eに示した手法の変種を示している。最初に、第二のプレート31をオーバークラッド材料39で予め被覆する。コアパターンが表面上に隆起しているポジマスターフィルム30が第二のプレート31と接触している。このマスターフィルム30がオーバークラッド材料39を横切って回転するときに、ポジマスターフィルム30内の所望のパターンとの接触により、オーバークラッド材料39内に凹部が形成される。オーバークラッド材料39は、好ましくは、熱源または放射線源のような硬化装置38により同時に硬化される（段階A）。次に、乾燥されたゾル材料34を、例えば、ドクターブレード35を用いて、前記凹部中に装填する。このゾル材料は、硬化装置38により部分的に硬化されてもよい（段階B）。好ましくは、クラッド材料およびゾルゲル材料は、接触している間に、焦点の合わされた放射線または局所的な熱により同時に硬化される。次に、ゾル材料34および外側のクラッド材料39の組合せが、基板36上のアンダークラッド39'と接触し、好ましくは、硬化装置38により同時に硬化される（段階C）。その結果、オーバークラッド39内にすでに埋め込まれたコアが、基板上に付着される。上述したように、ゾル材料34およびオーバークラッド39を付着させる前に、アンダークラッド層39'を基板36上に配置することが望ましいかもしれない。

図3Hおよび3Iは、図3A、3B、3C、3D、および3Eに示した手法の別の変種を示している。第二のプレート31をオーバークラッド材料39で予め被覆する（段階A）。次に、乾燥したゾル材料34を、例えば、ドクターブレード35を用いて、ネガマスターフィルム30内のレリーフパターン32中に装填する。このゾル材料は、硬化装置38により部分的に硬化されてもよい。次いで、このゾル材料は、第二のプレート31上のオーバークラッド材料39と接触し、外側のクラッド材料に付着する（段階B）。好ましくは、クラッド材料およびネガマスター30のチ

チャンネル内にある本発明の材料は、接触している間に、焦点の合わされた放射線または局所的な熱により同時に硬化させる。ネガマスター30から第二のプレートを離すことにより、チャンネル内の本発明の材料は、第二のプレート31の表面にあるオーバークラッド39に付着したままとなり、その上にコア材料の隆起パターンを形成する。次いで、このパターンをさらに、オーバークラッド39'の追加の層によりその上を被覆してもよい。この操作は、連続的なオーバーコート、もしくは、凸版印刷、マイクロディスペンシング、インクジェットプリンティング等により隆起パターンの間に付着または印刷されたオーバークラッドのいずれであっても差し支えない。不連続の場合には、付着した材料は、基板への転写によりコア材料を完全に覆うために、エンボスされた（隆起した）パターンに隣接して正のメニスカスを示すべきである。

次に、ゾル材料34およびオーバークラッド材料39の組合せが基板36に接触し、好ましくは、硬化装置38により同時に硬化される（段階C）。その結果、そのコアは、オーバークラッド39内にすでに埋め込まれて基板に付着される。上述したように、ゾル材料34およびオーバークラッド39を付着させる前に、アンダークラッド39'を基板36上に配置することが望ましいかもしれない。この操作を行うと、プレート31上へのオーバークラッド39'の二回目の適用が必要なくなるかもしれない。

本発明の好ましい実施の形態において、前記材料は、圧縮下（すなわち、基板に接触している間）で液体から固体に状態を変化させる。この材料が基板上に結合することにより、圧縮マスターが基板から離れるけれども、この材料が基板上に残留する。この状態の変化は、熱または放射線（光）により得られてもよく、これは、圧縮区域（「フット」）に焦点を合わせてもよく、または熱の場合には、基板を加熱することによるものであってもよい。それほど望ましくないが、冷却または乾燥を用いて、状態の変化を達成することもできる。

このようなパターンの複製の最適化を考慮し、コストを最小にするために、この技術についての様々な変種が重要であるかもしれない。ネガマスターホイルが取り付けられる表面は、平らであっても、ドラム内のように湾曲していてもよい。

湾曲表面には、ドラムに連続工程でゾルゲル材料を装填し、ドクターブレードで掻き取り、加熱し、施すことのできる、規模を大きくした際に多くの利点がある。一つの利点は、空気を捕捉しなくなることである。ネガマスターから基板へのゲルの解放は、パターンの全区域に亘ると言うよりもむしろ一つの前面に沿って生じ、これにより、応力が低くなり、傷も最もなくなりやすい。硬化条件は、別の一連の加工変動要素である。この熱処理は、別々の段階で行っても、工程のドクターブレード操作または転写段階のいずれかの一部として導入しても差し支えない。ニッケルマスターを加熱し、冷たい基板に転写しても、またはマスターは冷たいままで、転写と硬化が基板との接触により行われるように基板を加熱しても差し支えない。マスターからの離型は、離型剤により容易にすることができる。基板をクラッド材料で被覆して、転写を促進させ、オーバークラッド39を加えて、クラッド内のコア34を埋め込んでもよい。

第二の手法において、エンボス技術を用いて、所望の導波路アレイパターンを提供する。この手法が、図4A、4B、4C、4D、および4Eに説明されている。図4A、4B、4C、4D、および4Eにおいて、エンボス要素42が、導波路コアアレイのポジレリーフ構造44を具体的に表している。すなわち、このエンボス要素は、コアパターンがこの要素の表面に隆起しているポジマスターである。段階Aに示したように、基板40が、導波路コアアレイの最大深さよりも大きい深さのゾルゲル低屈折率クラッド層41で被覆されている。このクラッド層41は、粘性流動により、亀裂が生じずにまだ変形できる程度まで部分的な硬化されているか、または軟化されて粘性流動を生じるように加熱され、次いで、直ちに冷却される。エンボス要素42をクラッド層41上に押し付ける。熱を加えて、このフィルムを弾性状態まで硬化させる（段階B）。次いで、エンボス要素42を持ち上げて、クラッド層41内にネガレリーフパターン46を提供する（段階C）。この構造体を完成するために、高屈折率の導波路コア組成物48をクラッド41のネガレリーフパターン46中にドクターブレードを用い装填し、過剰な組成物を掻き取り、それ自体を硬化させる（段階D）。最後に、クラッド層50をコアの充填されたクラッド層41上に配置して、チャンネル導波路構造体を提供する（段階E）。

このようなパターンの複製の最適化を考慮し、コストを最小にするために、こ

の技術についての様々な変種が重要であるかもしれない。付着性取出しから生じる欠点を最小にするために、エンボス要素はクラッド層から解放されるべきである。好ましくは、エンボス要素を、付着されているガラス表面と等しい表面品質および粗さで形成する。ニッケルは、凹版印刷工程で示されたのと同じ理由で良好な材料である。シリカは離型剤を必要とする。このエンボス要素を、生じる離型応力がより小さくなるように、離型地点が二次元区域というよりはむしろ圧縮された「フット」領域となるように、ドラムのような湾曲要素上に取り付けることが望ましい。硬化は、別々の工程の段階で行っても差し支えない。あるいは、塑性状態から弾性状態への硬化段階を、エンボス要素を加熱し、一段階で硬化させるのに必要なエネルギーおよび形状の両方を与えることにより行っても差し支えない。

第一のゾルゲル層を次のゾルゲル層を施す前に硬化させるべき正確な程度は、場合によって異なるかもしれない。次いで、最終的な硬化により、三つの層全てを効果的に硬化させても差し支えない。

ここまで記載した組成物および工程は、塑性状態から弾性状態までのゾルゲル材料の転化のための熱硬化工程のみを使用しているが、配合物への添加剤により、紫外線または可視光の照射により光硬化を行っても差し支えない。この場合、光を、基板を通して圧縮領域まで透過させてもよい。いずれにせよ、硬化のために光を使用する場合には、フィルムまたは基板の少なくともいずれか一方を光透過性材料から製造しなければならない。好ましい物質としては、シリカ、ソーダ石灰、ホウケイ酸塩ガラス、およびFEP（フッ素化エチレンプロピレン）のようなフルオロカーボン高分子が挙げられる。

上述した方法により、1.0ミクロン、好ましくは、0.6ミクロン未満の解像度（すなわち、コアの幅であろう）を有する構造体を形成することができる。

E. プレーナ光導波路装置の実施例

組合せにおいて、完全なプレーナ導波路構造体を製造しても差し支えなく、または所望であれば、従来のようにエッチングしたケイ酸塩コア導波路アレイ上にオーバークラッド層を設けてもよい。本発明により達成される主な利点は、コストである。本発明のオーバークラッドを従来のようにパターンの形成されたガラ

ス導波路コアアレイ上に使用することにより、いくつかの利点が得られる。高温加工では、元の導波路の形状が歪むことがあるが、使用する低い加工温度のために、エッチングされたコアリッジ導波路上の変形が避けられる。本発明のオーバークラッドの低温および低弾性率のために、リッジ導波路に低応力の範囲が得られ、したがって、応力誘発偏光効果を最小限とすることができる。

E. 1 オーバークラッドの実施例

一連の直線導波路にオーバークラッドを形成して、損失およびオーバークラッド被覆特性を測定した。シリカウエハを火炎加水分解法によりガラスコア層で被覆し、フォトリソグラフおよび反応性イオンエッチング法によりパターンを形成した。一連の直線導波路を有する10 cmの直径のウエハから、チップ(2 cm×2 cm)を切断した。本発明によるゾル液体組成物を632 nmで1.455の標的屈折率に調製した。クリーンルームにおいて、このゾルを0.2ミクロンのフィルタに通して濾過して、大きな粒状物質を除去した。この流体ゾルを導波路アレイ上に滴下し、最初にこのリッジ導波路の長手方向を濡らし、次いで、チップの全表面を満たした。この試料を傾け、吸収タオルを用いて過剰の材料を除去した。次いで、この被覆したチップを平らに配置し、約1時間に亘り乾燥させた。次いで、この試料を1時間に亘り100℃の炉内に配置した。この試料をクリーンルームからクリーンルームの外のオーブンに、蓋をした容器内で運んだ。熱工程は、毎分1℃で240℃まで焼成し、10分間保持し、次いで、毎分1℃で冷却することにより完了した。この試料について測定した1550 nmの波長での損失は、毎cm約0.5 dBであり、有益な透過率特性が、1200-1600 nm内の光通信窓で測定された。

E. 2 パターンの形成されたコアの実施例

パターンの形成されたコアを製造する研究所の試料の加工について説明する。ニッケルネガマスターを、以前に反応性イオンエッチング(RIE)を行って、直線導波路および1×8スプリッターを提供したシリカウエハ上にホイルを電気メッキすることにより調製した。ホイル(約0.004インチ(4ミル)厚)をこのシリカマスターから剥がし、両面粘着テープで平らなシリカウエハ上に取り付けた。得られたニッケル表面は、この試験片の限定領域上でのみ平らであった。ゾルを調製し、乾燥させて、粘性流体を得た。微量の材料をニッケルホイルの平ら

な領域

域上に配置し、ドクターブレードで塗り広げること(swiping)によりレリーフパターン中に広げた。過剰の材料をそのブレードで表面から除去し、ネガマスター内のネガレリーフチャンネル内にゾルを残した。1インチの直径のシリカディスクをネガマスターの充填領域上に押しつけ、10グラムの重量を充填した。秤量した試料を12時間に亘り75℃でオーブン内に配置し、次いで、さらに1時間に亘り120℃で加熱した。冷却後、この重量を除いた。スパチュラを用いて、ホイルからディスクを押し上げた。このディスクはニッケル表面からはずれ、チャンネルから充填されたゲル材料の多くを引き上げた。リッジ導波路の付着したこのシリカディスクを毎分1℃で240℃まで加熱し、10分保持し、次いで、毎分1℃で冷却した。導波路は、チャンネル幅を複製し、明確な縁を有し、傷のない表面が、ゾルゲル材料がニッケルホイルから良好に解放されることを示した。

F. プレーナ導波路装置を形成するのに使用する材料のスペクトル

本発明に用いたゾルゲル材料は、興味のあるスペクトルを有している。そのようなスペクトルが図5、6、および7に示されている。メチルシロキサン基、フェニルシロキサン基およびフッ素を含む本発明のハイブリッド無機有機固体材料の1nm厚のディスクのスペクトル試料を、標準的な可視-近赤外線スペクトル分析方法にしたがって分析した。基線101を設定することにより、反射および散乱損失を考慮に入れた。

表示したスペクトルは、好ましい組成範囲のハイブリッド無機有機固体材料に関して典型的である。図5は、300nmから2500nmまでに亘る可視-近赤外線範囲を示すスペクトルであり、図6は、近紫外線を示すそのスペクトルからの四角で囲った挿入図である。通信窓は、1310nm（約1270-1330nmの範囲）および1550nm（約1525-1570nmの範囲）に中心があり、両方の場合において、これらの波長範囲内の本発明の材料の固有吸光度が基線101から測定して非常に低い。図7から分かるように、バンドが1520nmに存在する。これは、C-HおよびSiOH振動の結合バンドによるのが明らかである。これらの図面から分かるように、1270-1330nmおよび1525-1570nmの範囲において、吸光度が非常に低

い。この基線の吸光度は、反射と表面散乱損失によるものであり、試料中の固有吸光度を示していない。0.195 A Uでの基線に関して、約1530での小さなピークは約0.03 A

Uであり、これは約0.3 d B / c mに変換される。図6および7は、本発明の材料の重水素化によりどのようにして吸光度がさらに減少するかを示している。図6において、加水分解体(hydrolyzer)のジテリウムによる置換により、ピーク102が202にシフトされ、ピーク303が203にシフトされる。完全に重水素化された形における透過特性の計算されたスペクトル位置が図7に示されている。メチルおよびフェニル基の重水素化は、前駆体の合成により行われ、シラノールの重水素化は、D₂Oによる加水分解により行われる。これらの重水素化工程のうち、実施するのが最も容易なものは、水のこの形態が容易に入手できるので、D₂Oによる加水分解である。図7は、1520 n mでの結合バンドおよび1380 n mでのシラノールピークのスペクトル強度の減少を、調製品に水の代わりにD₂Oを用いることにより達成できることを示している。これらの領域でのピーク強度の存在は、合成に、加水分解反応に必要とされる全ての水の1 / 3を提供する水和の水(H₂O)とともにH Fを用いたという事実によるものである。

上述した配合物の特に有用な特質は、1310 n m (1270-1330 n m) および1550 n m (1525-1570 n m、好ましくは、1530-1565 n m) での透過特性である。一般的に、ハイブリッド材料の近赤外線における光スペクトルは、有機改質剤、および不完全に反応したシラノール基からの振動上音により支配される。本発明による配合物を注意深く設計して、近赤外線の上音および結合バンドスペクトルができるだけ複雑ではないように最小数の振動モードを提供する。この組成物において、C-HおよびS i O-Hの伸縮およびフェニル基の曲げモードのみが近赤外線において活性である。このC-H伸縮上音バンドの位置は、1630-1750 n m および1150-1200 n mである。シラノール伸縮バンドの位置は、1370-1410 n mである。フェニル基環の曲げは、1700-2000 n mの領域で活性である。これらの振動モードのうち、シラノールのみが、シロキサン網状構造の不完全な縮合から生じる構造体の必須部分ではない。シラノール含有量は、低く、まだ粘性状態にある

間に、その材料の高度の縮合を行う普通ではない能力により、そしてフッ化物を含めることによりこれらの配合物において最小にされる。最終製品におけるシラノール含有量の低いことの重要性は、望ましくない結合バンドが最小化されることである。したがって、吸光度は、1310 nm (1270-1330 nm) および1550 nm (1525-1570

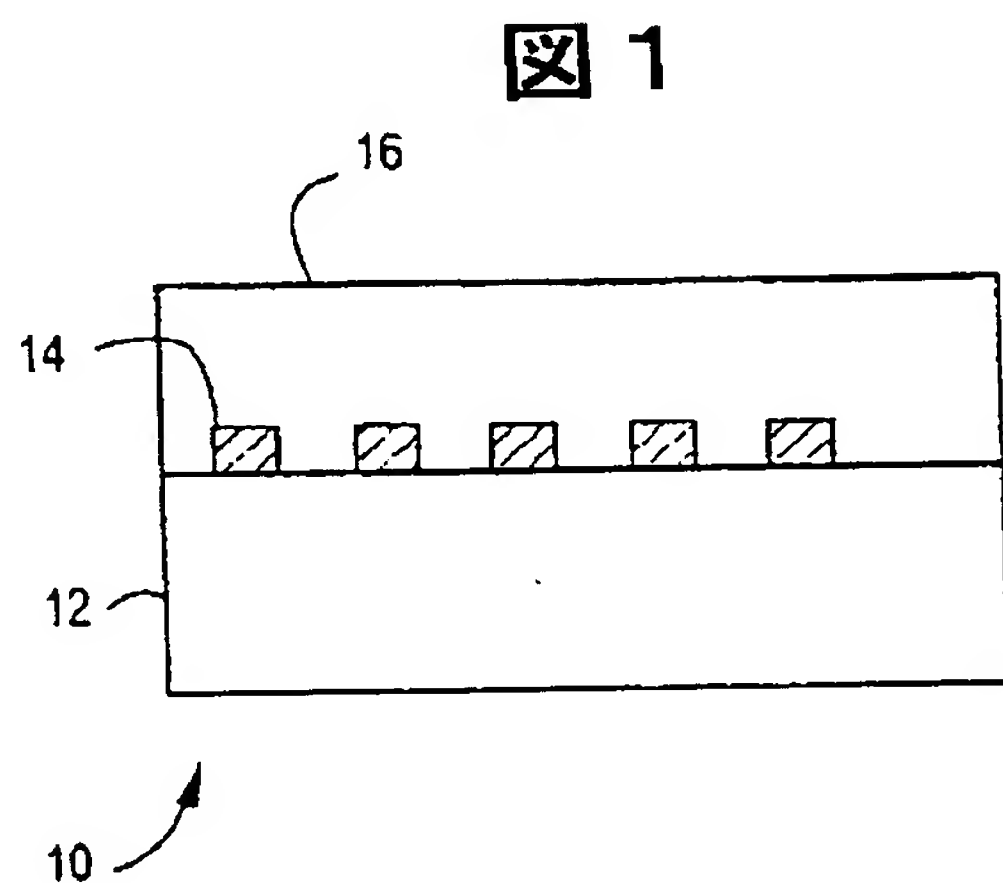
nm) での通信光窓での非常に低い値まで駆動された。これにより、この配合物が通信用途にとって特に有用となる。本発明の組成物は、1200-1360 nm および1430-1620 nm の波長範囲において低吸収で特に良好な透過率を提供する。本発明の組成物は、1220-1330 nm、1525-1570 nm の好ましい範囲、および1530-1565 nm の特に好ましい範囲において特に良好な透過率を有する。1200-1600 nm の範囲において、本発明の材料は、高透過率および0.2 AU未満の吸光度を提供する。1525-1570 nm および1270-1330 nm の範囲において、本発明の材料は、0.1 AU未満、好ましくは、0.05 AU未満、そして最も好ましくは、0.03 AU以下の吸光度を提供できる。そのような低吸光度および高透過率特性を有する本発明の材料の実施の形態は、0.4 dB/cm未満、好ましくは、0.3 dB/cm未満、より好ましくは、0.1 dB/cm未満、そして最も好ましくは、0.05 dB/cm未満の損失を有する光導波路分割材料を提供する。

ある場合において、これらの組成物に観察された低損失でさえも問題であるかもしれない。吸収尾 (tail) または結合バンドが1310または1550 nm窓における損失を生じるかもしれない程度まで、ジテリウム (重水素化) 有機基を有する前駆体を使用することにより、そのような吸収を減少させるようにハイブリッド材料を製造することができる。C₃D₃Si (OC₂H₅)₃ およびC₆D₅Si (OC₂H₅)₃ のような前駆体を使用する場合、シロキサン網状構造がC₃D₃ およびC₆D₅ 基により改質されるようになる。C-D振動周波数は、同一のC-Hモードからより低いエネルギーにシフトし、次いで、上音が同様にシフトする。このようにして、近赤外線における全体的な吸光度を、吸収尾がより小さく、干渉特性がより高い次元の上音であるように減少させることができる。この上音は、基本的により低い強度を有している。水の供給源としてジテリウム酸化物を使用す

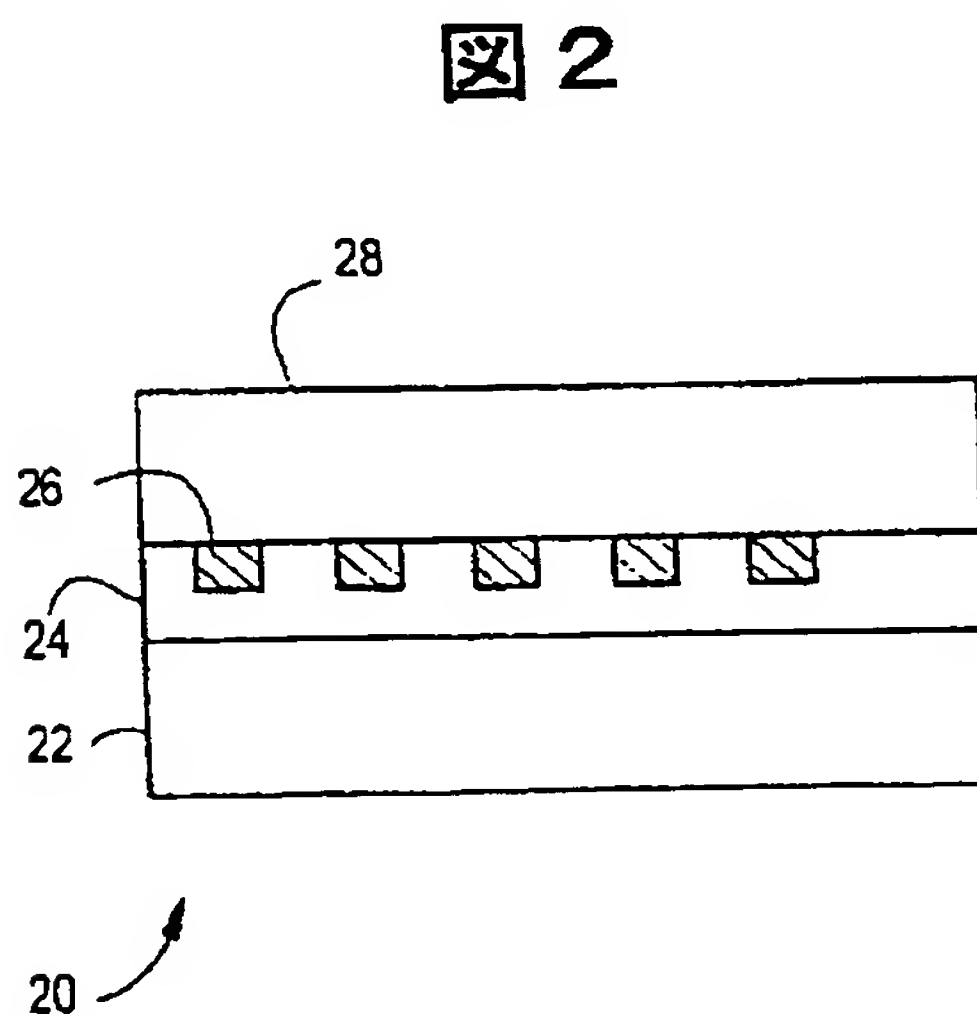
ることにより、 SiO-D の吸収位置が約2000nmであるので、1380nmでの SiOH 吸収の硬化を最小にすることができる。

最後に、本発明の上述した実施の形態は、説明のみを意図したものである。様々な別の実施の形態を、以下のクレームの精神または範囲から逸脱せずに当業者により行ってもよい。

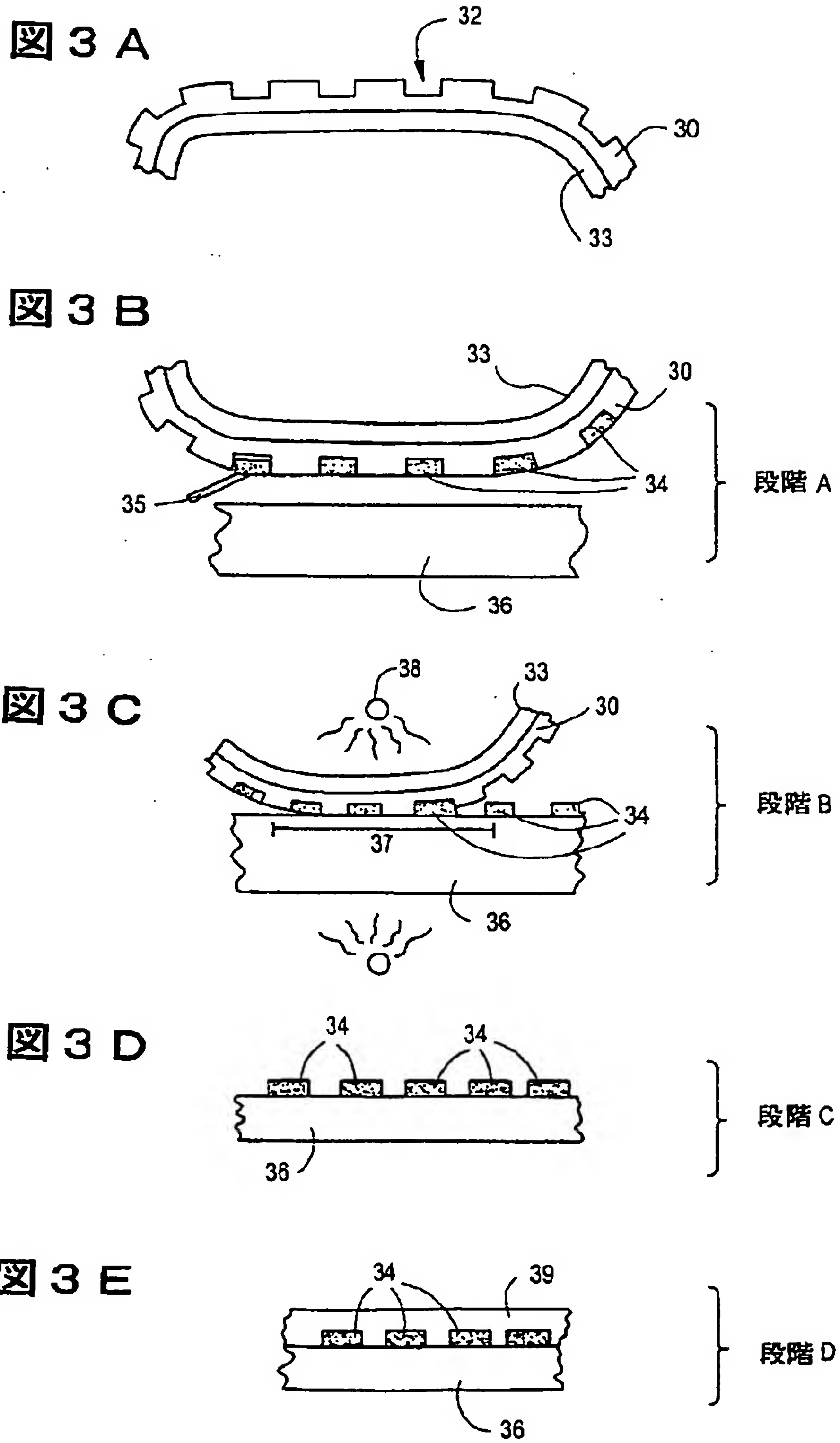
【図1】



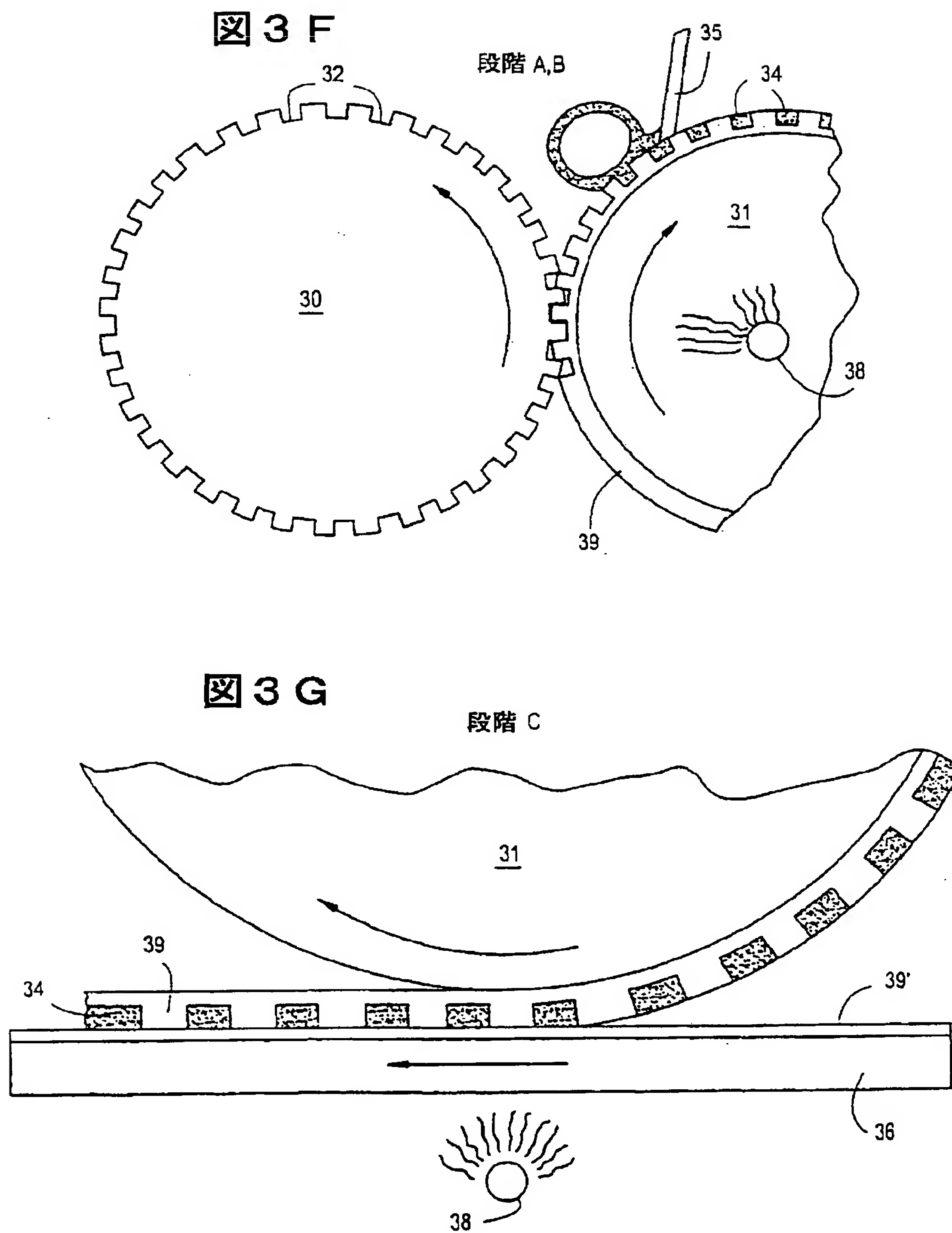
【図2】



【図3】



【図3】



【圖3】

圖3H

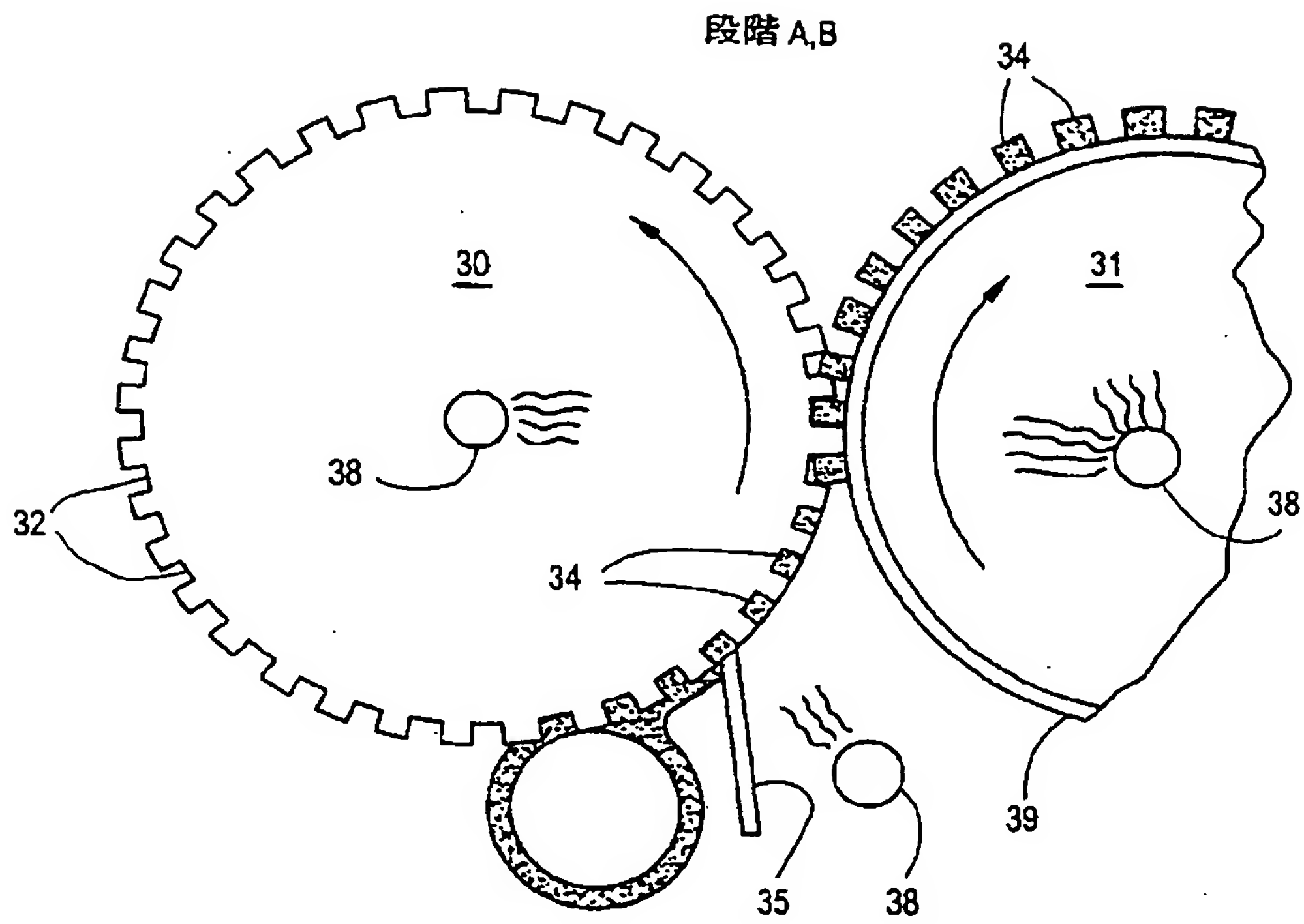
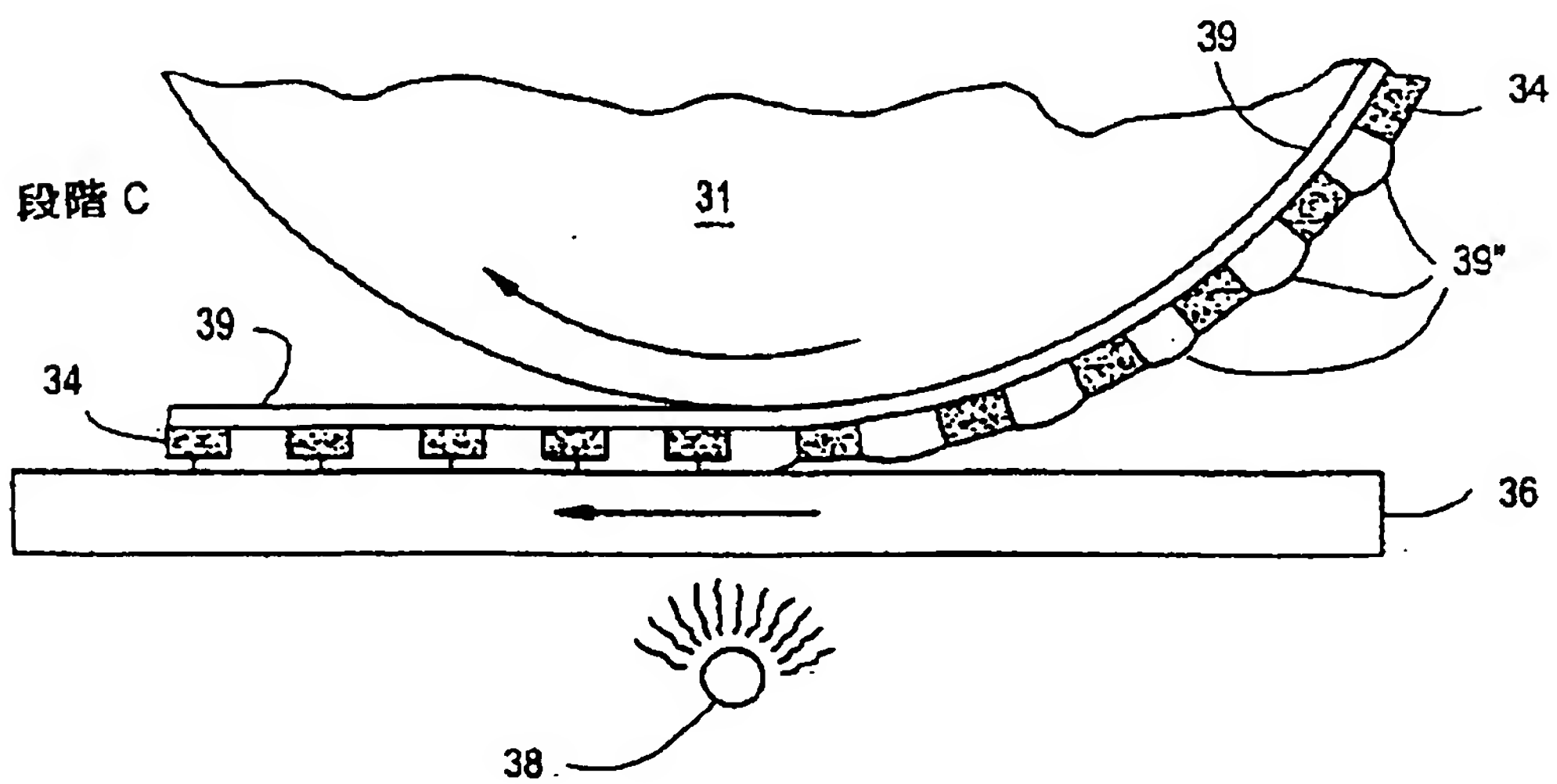


圖3I



【図 4】

図 4 A

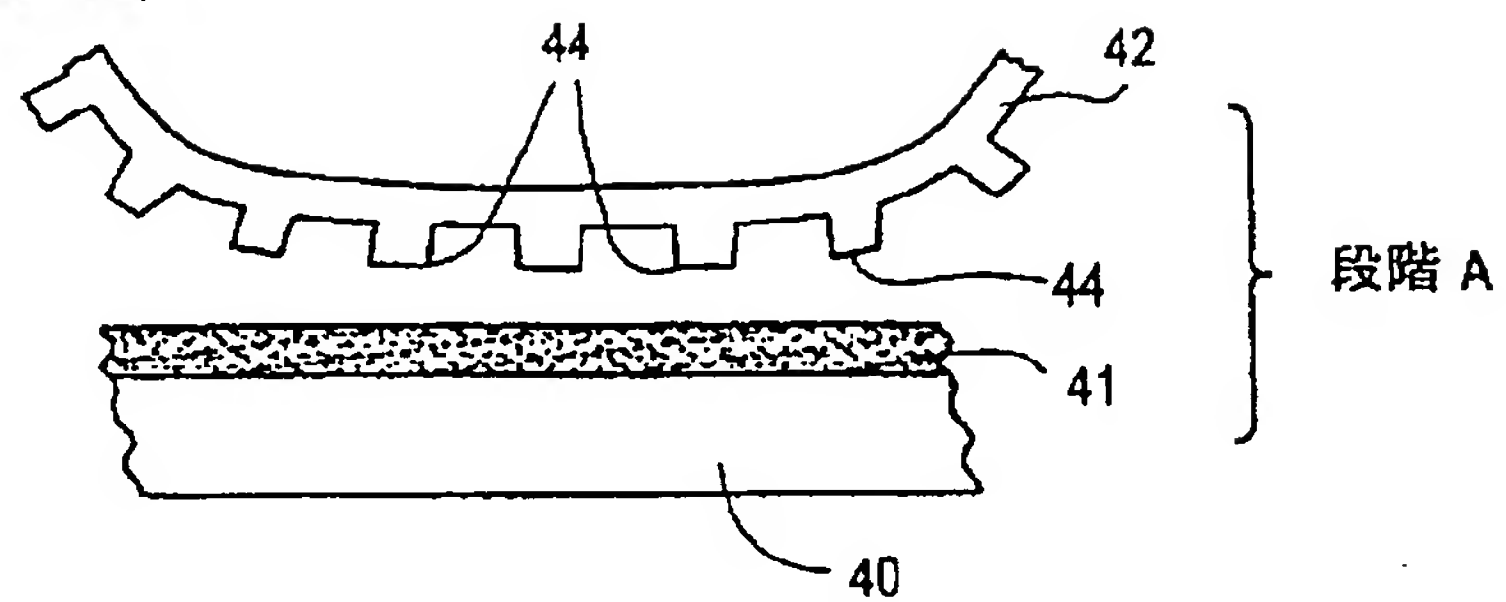


図 4 B

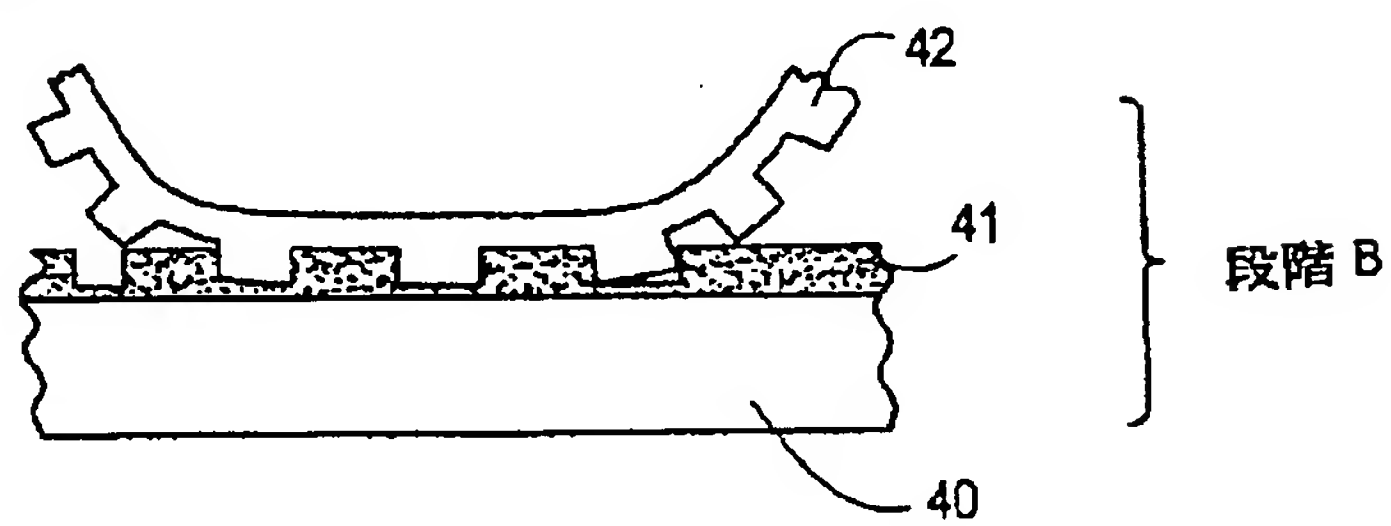


図 4 C

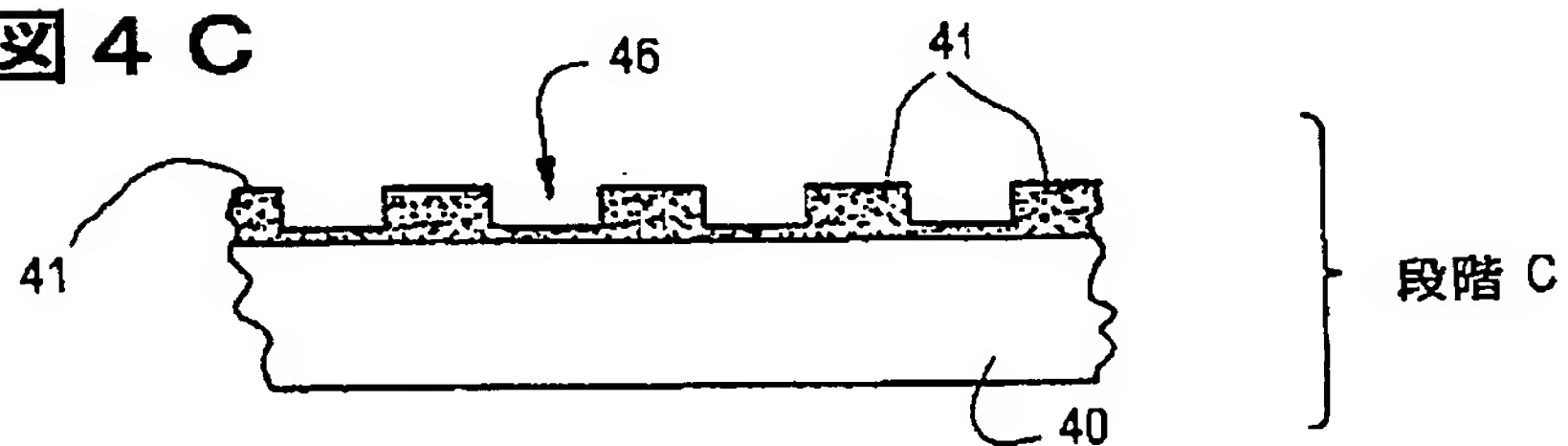


図 4 D

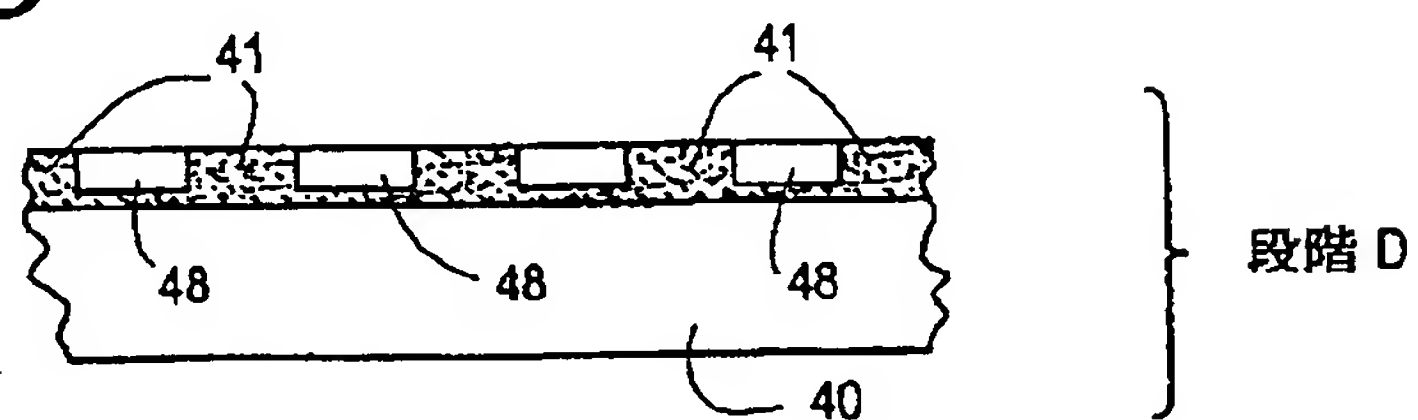
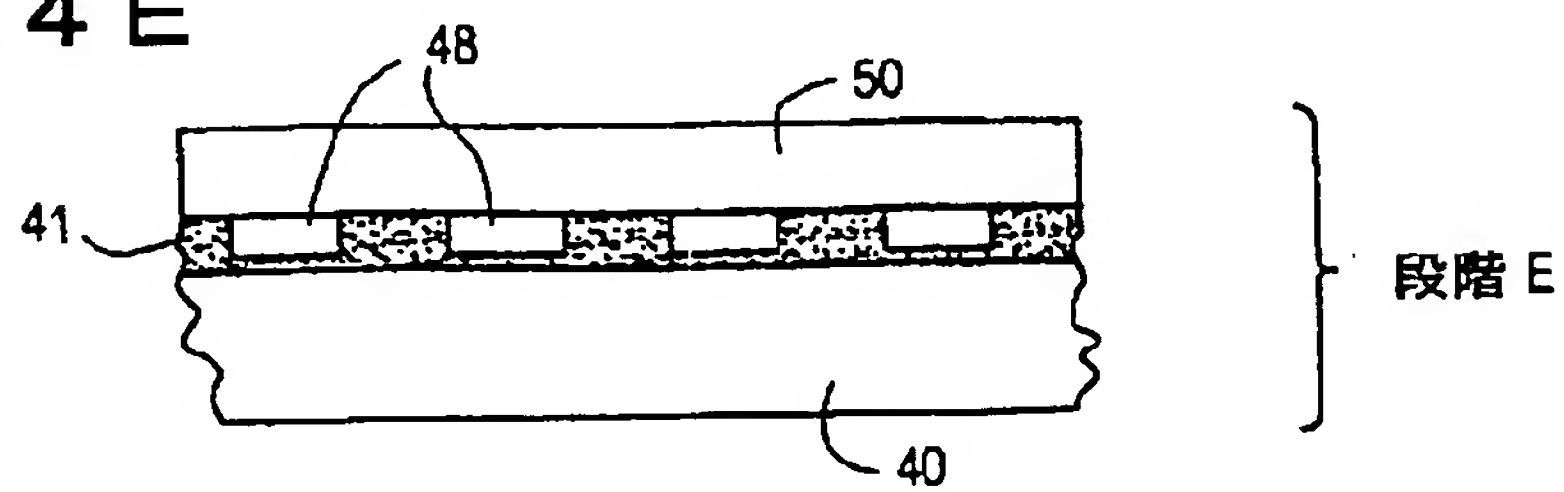
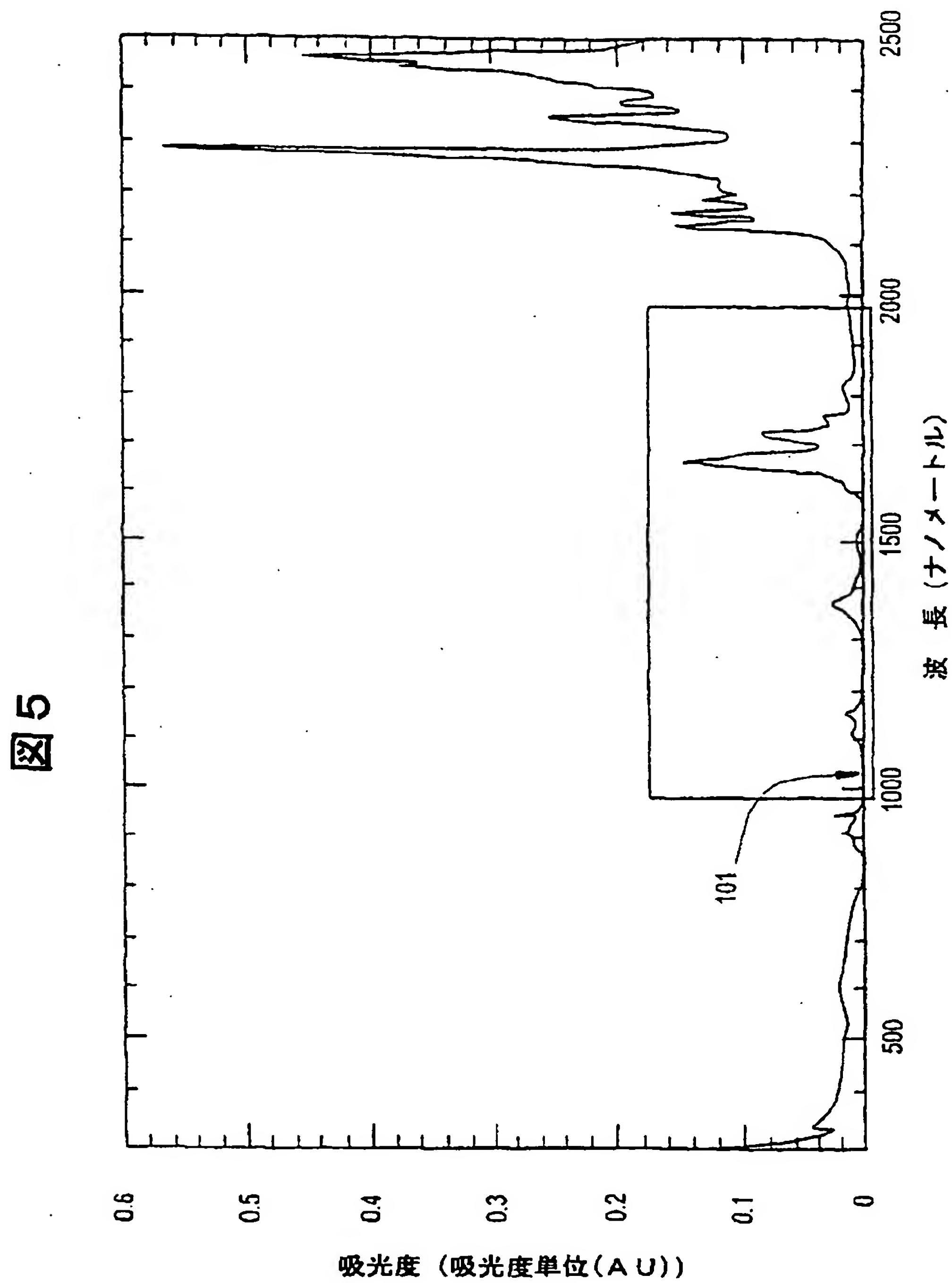


図 4 E

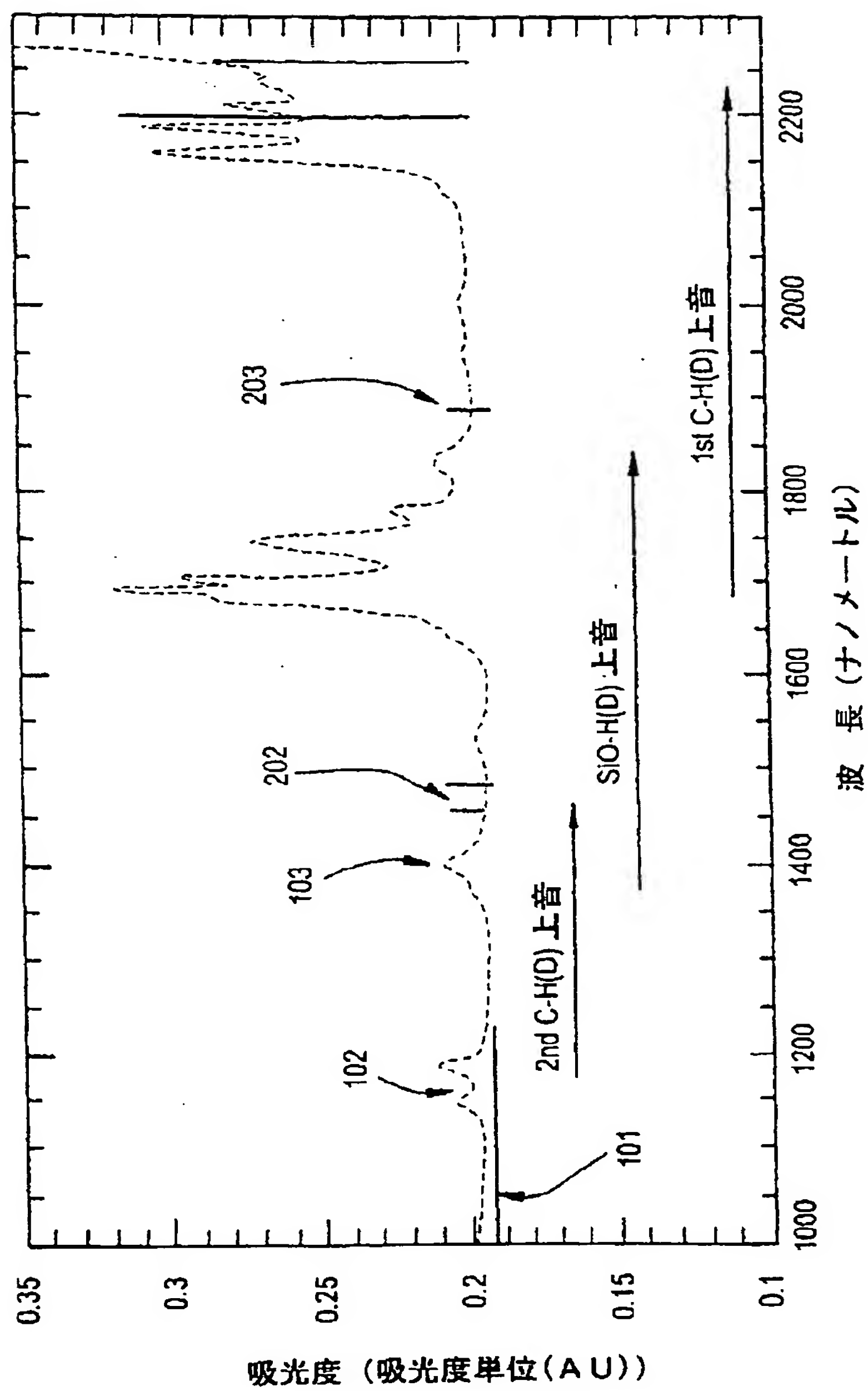


【図5】

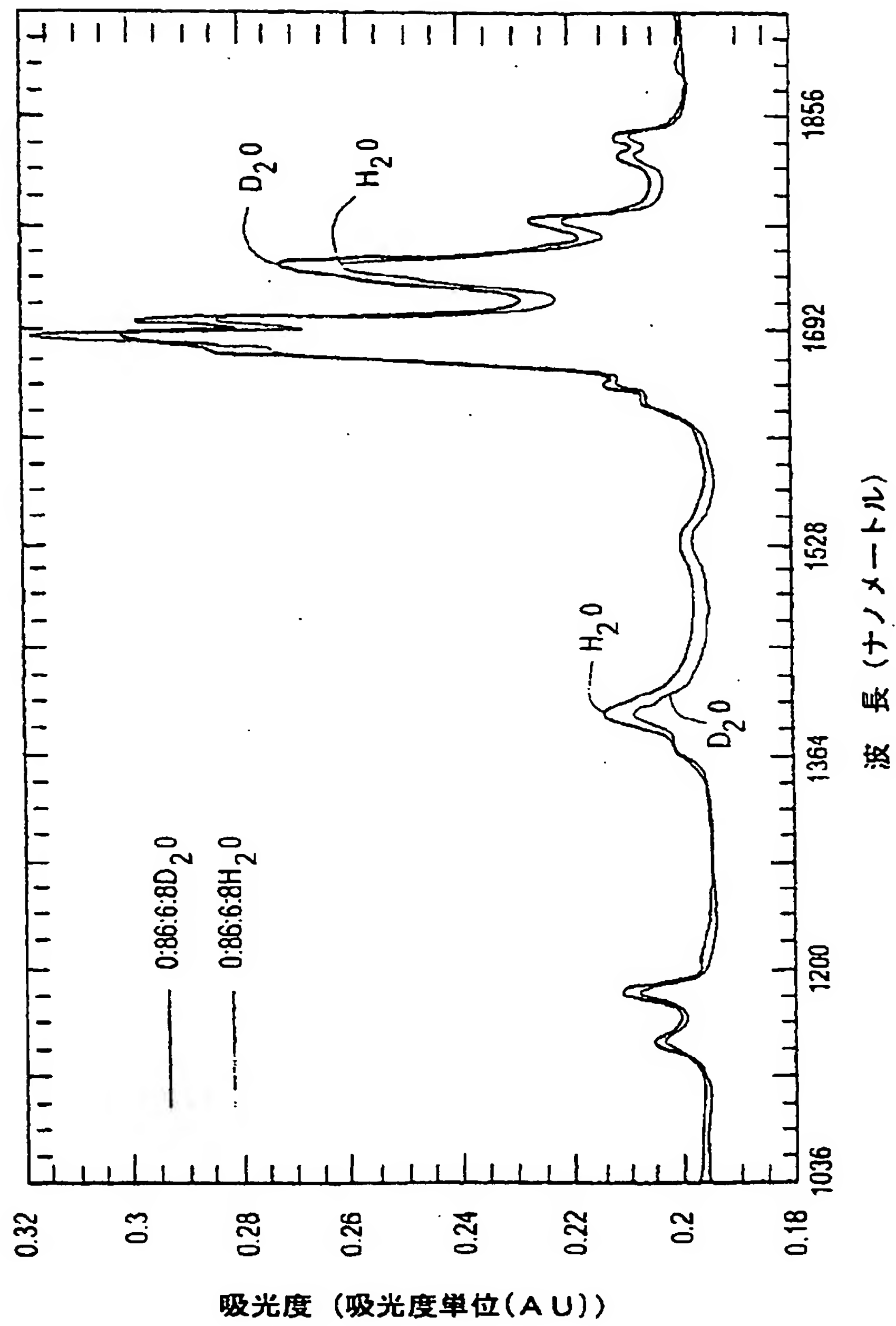


【図6】

図6



【図7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US97/22760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : G02B 6/10; C03B 37/022

US CL : 385/129, 132; 65/386; 528/25; 525/474

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 385/129, 130, 131, 132; 65/386; 528/25; 525/474

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS

search terms: core#, organo inorganic, hydrocarbon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A, P | US 5,686,548 A (GRAINGER ET AL) 11 November 1997 (11/11/97), see entire document, especially column 13, lines 49-54. | 1 |
| A | US 5,480,687 A (HEMING ET AL) 02 January 1996 (02/01/96), see columns 3, 4, and 9. | 1-67 |
| A | US 5,481,633 A (MAYER) 02 January 1996 (02/01/96), see entire document. | 36-46 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | | |
|---|-----|--|
| * Special categories of cited documents: | * T | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| * A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | * X | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| * E earlier document published on or after the international filing date | * Y | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| * L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | * A | document member of the same patent family |
| * O documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | |
| * P documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |

Date of the actual completion of the international search

02 FEBRUARY 1998

Date of mailing of the international search report

23 FEB 1998

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

HEMANG SANGHAVI

Telephone No. (703) 305-3434

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US97/22760

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐
☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet(1))(July 1992)*

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US97/22760

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING

This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I, claims 1-31, drawn to a planar optical waveguide, classified in class 385, subclass 129.

Group II, claims 32-67, drawn to a method of forming a planar optical waveguide, classified in class 65, subclass 386.

The inventions listed as Groups I-II do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: the claim of these groups are directed to different inventions which are not so linked to form a single general concept. The claims in the different groups do not have in common the same or corresponding "special technical features". In particular the planar optical waveguide of Group I is completely different from that of Group II including method of manufacturing the planar optical waveguide.

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU

(72)発明者 マシュメイアー, リチャード オール
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830
コーニング パウダーホーン ドライヴ
10287

(72)発明者 ショープ, ロバート ドナルド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14840
ハモンズポート イースト レイク ロード 658

THIS PAGE LEFT BLANK